



RESUMEN

Los sistemas de almacenamiento de energía térmica (TES) tienen el potencial de aumentar la efectividad de equipos que funcionen mediante energía térmica, debido a que permiten almacenar el calor perdido. Cuando se trabaja en los sistemas de almacenamiento de energía térmica se observa que los materiales son una parte esencial para un buen diseño y rendimiento del sistema. Los sistemas de almacenamiento con materiales termoquímicos (TCM) son los que presentan mayor densidad energética comparada con el almacenamiento de calor sensible o de calor latente. Por otro lado la investigación en estos sistemas se encuentra en fase de laboratorio y hace falta resolver bastantes aspectos técnicos para su aplicación comercial.

Para que un material se le pueda considerar como termoquímico debe poder reaccionar de forma reversible con una elevada densidad energética de reacción, de esa forma pueden almacenar energía en forma de calor. El Na₂S presenta esta propiedad en la reacción de hidratación de forma que su elevada densidad energética y su bajo coste pueden convertir ese material en una alternativa muy atractiva.

El presente estudio pretende evaluar, a escala de laboratorio, la viabilidad del Na₂S como material termoquímico, para ello se llevarán a cabo estudios de carga y descarga del material en distintas condiciones de trabajo. La necesidad de trabajar en distintas condiciones requiere de un reactor, que permita trabajar en atmósferas libres de CO₂ y O₂. El seguimiento de las reacciones asociadas al proceso de almacenamiento de energía se lleva a cabo mediante análisis termogravimétrico.





SUMARIO

RESUMEN.....	3
SUMARIO	5
1 - PREFACIO	7
2 – INTRODUCCIÓN	11
2.1 - Origen del proyecto.....	11
2.2 – Objetivo	11
2.3 – Alcance.....	12
3 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS: REQUERIMIENTOS PARA UN MATERIAL TERMOQUÍMICO	13
3.1 - Estructura y estabilidad del material.....	13
3.2 - Conceptos termodinámicos.....	16
3.3 - Conceptos cinéticos.....	19
4 - ESTADO DEL ARTE.....	22
4.1 - Sólido-gas reacción química	22
4.1.1- Reacciones con hidróxidos	22
4.2.1 - Reacciones de carbonatación.....	24
4.2- Sólido-gas sorción.....	25
4.2.1 – Hidratación	26
5 - SISTEMA Na ₂ S-H ₂ O.....	29
6 – METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	36
6.1 – Caracterización fisicoquímica	36
6.1.1 - Análisis termogravimétrico	36
6.1.2 - Equipo e instrumentación	38
6.2 – Proceso experimental.....	39
6.2.1 - Hidratación del sólido en atmósfera de aire	39
6.2.2 - Carbonatación del sólido en atmósfera de aire	41
6.2.3 – Comportamiento y ciclabilidad del sólido en atmósfera inerte	42
7 - RESULTADOS Y DISCUSIÓN	48
7.1 - Determinación de las condiciones óptimas para hidratar el sólido.....	48



7.1.1. - Hidratación de sólido en atmosfera de aire.....	48
7.1.2 - Carbonatación del sólido en atmósfera de aire	53
7.2 – Experimentos de almacenamiento termoquímico	60
7.2.1 – Carga del material	60
7.2.2 – Descarga del material.....	61
7.2.3-Estudio de ciclabilidad	67
8 - IMPACTO MEDIOAMBIENTAL	74
9 - PRESUPUESTO	77
CONCLUSIONES	81
AGRADECIMIENTOS	83
BIBLIOGRAFÍA.....	84
ANEXO 1: Seguimiento de los ciclos de hidratación	88
ANEXO 2: Técnicas instrumentales utilizadas	91
A.2.1 - Análisis por Difracción de rayos X (DRX).....	91
A.2.2 - Análisis termogravimétrico (TA)	93
A.2.2.1. Definición	93
A.2.2.2 - Instrumentación.....	95
A.2.2.3 - Consideraciones al realizar medidas	99
A.2.2.4. - Efecto de las variables procedimentales	100



1 - PREFACIO

El incremento de demanda energética, la subida de precios de los combustibles fósiles y el aumento de emisiones de CO₂ a la atmósfera, entre otros, nos lleva a la necesidad de buscar alternativas energéticas al petróleo. Sin embargo, las energías renovables están condicionadas a los elementos ambientales (radiación solar, viento, oleaje), ello plantea un serio problema a la hora de satisfacer una demanda energética, puesto que no siempre se genera energía cuando se necesita. Por ese motivo uno de los problemas de las energías renovables no recae en el hecho de obtener energía sino en el de almacenarla. Lejos queda la imagen del coche solar, que ha dado lugar al coche eléctrico, más autónomo por llevar batería y no estar sujeto a las condiciones ambientales.

Actualmente el almacenamiento de energía esta focalizado en el almacenamiento de energía electroquímica (baterías de ión litio, por ejemplo), sin embargo alrededor del 90% de energía primaria consumida en el mundo es térmica [1]. Por eso el almacenamiento de energía térmica, o TES (Thermal Energy Storage), desempeña un papel crucial para el avance de las energías renovables, más aún si se tiene en cuenta que en 2004 la demanda energética en forma de calor, tanto industrial como doméstica, fue alrededor de 45% [2].

El almacenamiento de energía térmica puede contribuir considerablemente al aumento de la efectividad de la energía solar. Pudiendo minimizar el gap entre energía suministrada durante el día y la demanda energética nocturna o aumentar la eficiencia de sistemas reaprovechando el calor perdido.

Tipos de almacenamiento de energía térmica

La energía térmica se puede almacenar por calor latente, calor sensible o por reacción química, aunque algunas fuentes bibliográficas separan el almacenamiento térmico por reacción química entre procesos de sorción y reacción química.

Los tres tipos de almacenamiento de energía térmica se rigen por distintos procesos fisicoquímicos de los materiales utilizados. Por ello, existen diferencias sustanciales en la densidad energética (energía por unidad de volumen) que son capaces de almacenar y por tanto en los campos de aplicación y tecnología relacionada con dichos materiales (figura 1.1).



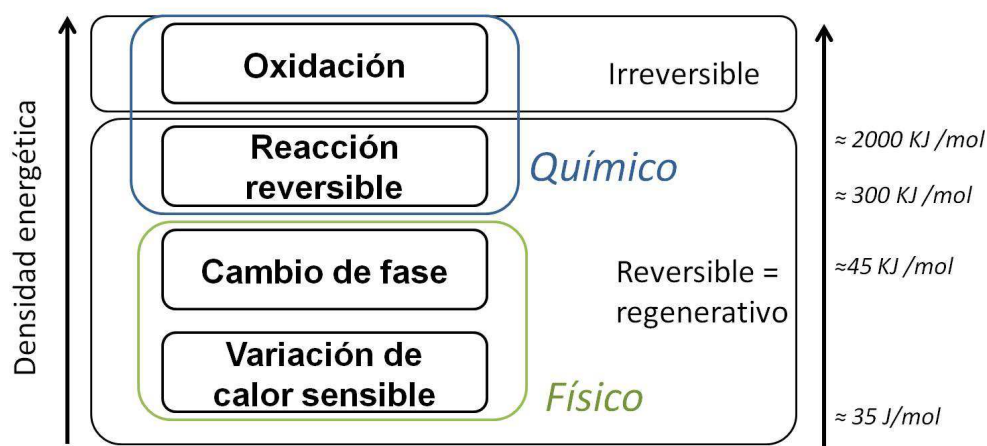


Fig 1.1 – Densidad energética en función del proceso físico o químico que tiene lugar [3]. A la derecha del gráfico se muestra la energía molar de cada tipo de reacción [4], para obtener la densidad energética hay que multiplicar por la masa molecular y la densidad del cada material.

Calor sensible

El almacenamiento se basa en aumentar la temperatura del material (agua, piedra, sales fundidas...). Basándose en la capacidad calorífica del material éste será capaz de almacenar una cantidad de energía en forma de calor. Ese tipo de TES tiene una muy baja densidad energética, del orden de 35 J/Kmol [4], por ello la investigación en ese tipo de almacenamiento está más focalizada en casas ecológicas (calentamiento de agua) y centrales térmicas solares, que, con sistemas de almacenamiento de gran volumen puede llegar a almacenar mucho calor.

Calor latente

Otra forma de almacenar energía térmica es mediante el calor asociado al cambio de fase de un material, o calor latente; también llamados PCM (Phase Change Materials). Los materiales empleados como PCM suelen ser compuestos orgánicos, como parafinas, ya que son menos corrosivos y presentan mayor estabilidad térmica que sales inorgánicas pero tienen una menor densidad energética de almacenamiento, aunque suelen ser del orden de 45 KJ/mol [4].

Debido a que la reacción de cambio de fase es un proceso isoterma este tipo de materiales consigue mantener la temperatura constante durante un tiempo considerable. Por ello son materiales que tienen aplicaciones en el sector de la edificación en sistemas pasivos o activos. Sin embargo se suele utilizar materiales con mayor entalpía de cambio



de fase, y con una baja expansión/contracción en el cambio de fase. Por ello se suele recurrir a sistemas sólido/sólido o sólido/líquido, sistemas mucho más fáciles para trabajar que sólido/gas o líquido/gas.

Reacción química

Aunque el almacenamiento de energía térmica por reacción química es un concepto que apareció en los años 70 a raíz de la crisis del petróleo [3] no es hasta principios de este siglo que se empieza a estudiar seriamente como una alternativa. Sin embargo a día de hoy la comunidad científica aún no ha acotado el concepto almacenamiento termoquímico, o TCS (Thermochemical Storage). En el presente trabajo se considera el TCS como cualquier reacción química reversible que sea activada por el calor, siendo del tipo:



Donde A , B y C son materiales o compuestos químicos y Q calor. De esa forma se obtiene un sistema de carga, almacenamiento y descarga de calor fácil de separar y transportar, tal como se muestra en la figura 1.2.

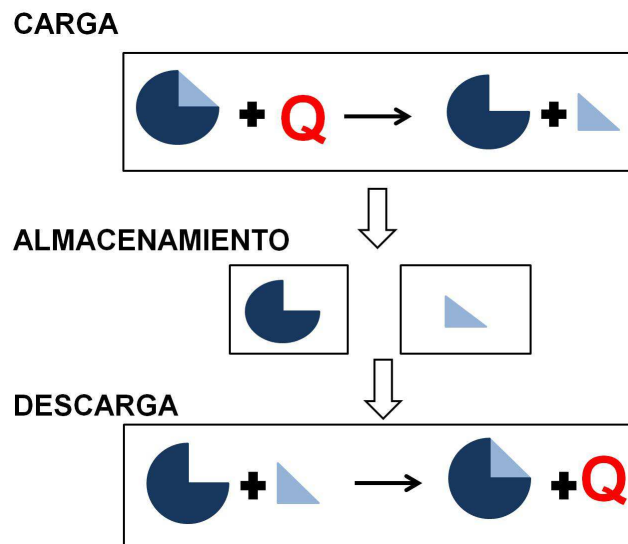


Fig. 1.2 - Esquema de almacenamiento de energía termoquímica.



La reacción química puede ser de sorción en la que un reactante queda fijado en la superficie (adsorción) o en el interior (absorción) de un reactivo o reacción química propiamente, en la que reactante y reactivo forman un nuevo compuesto químico. Por eso se suele trabajar con sistemas sólido/gas o sólido/liquido, en función de la reactividad de los compuestos. Ello implica que las reacciones, aparte de ser reversibles, tengan que ser heterogéneas, y por eso, el estudio y la ciclabilidad (carga-descarga) de esos sistemas es complicado de llevar a cabo. La contaminación del sólido, su reactividad con el medio o las temperaturas a las que se dan las reacciones son otros de los factores que deben tenerse en cuenta en el almacenamiento termoquímico [5-8].

Mediante la reacción química se obtienen altas densidades de energía almacenada, ya que el calor desprendido por esas reacciones es del orden de 300-2000 KJ/mol (mil veces mayor que en calor sensible y 10-100 veces mayor que por calor latente) [4]. La elevada densidad energética junto con la facilidad de almacenar la energía durante largos periodos de tiempo hace del almacenamiento de energía térmica mediante reacción química una gran alternativa para el aprovechamiento del calor perdido. Una evidencia de ese potencial es la existencia, en fase piloto, de coches híbridos que funcionan con energía eléctrica y energía termoquímica [9].



2 – INTRODUCCIÓN

2.1 - Origen del proyecto

Actualmente la organización internacional ECES IA (*Energy Conservation Throught Energy Storage International Agency*), fomenta y coordina distintos grupos de trabajo (ANNEX) que consideran diversos aspectos del almacenamiento de energía. Concretamente ANNEX 24 (*Compact Thermal Energy Storage: Material Development and System Integration*) trabaja en el desarrollo aspectos del almacenamiento termoquímico, ya sea desde un punto de vista teórico como de diseño de sistemas. Miembros del centro DIOPMA participan del ANNEX 24.

Realizado en el centro DIOPMA (del departamento de *Ciència dels Materials* de la UB). El conocimiento obtenido mediante la realización de ese proyecto servirá Como punto de partida para llevar a cabo un diseño escala piloto de un sistema compacto de almacenamiento termoquímico.

2.2 – Objetivo

Debido a que la reacción de hidratación del sulfuro de sodio es muy exotérmica el Na₂S se le considera, actualmente, como uno de los materiales termoquímicos con mayor potencial. El elevado calor de hidratación sumado su densidad le convierte en uno de los materiales con una mayor densidad energética [1,25]. Si se le añade que el sistema Na₂S-H₂O tiene capacidad para almacenar a largo plazo y requiere bajas temperaturas (inferiores a 120°C) de trabajo este material se convierte en una alternativa a la tecnología de almacenamiento térmico actual, además, beneficioso para el medioambiente.

El presente proyecto pretende hacer un estudio a escala de laboratorio y evaluar la viabilidad del sistema Na₂S-H₂O como material para el almacenamiento de energía termoquímica. Para ello es necesario realizar un estudio teórico de los requerimientos y



parámetros a tener en cuenta a la hora de seleccionar los materiales termoquímicos y más en concreto del sistema Na₂S-H₂O.

2.3 – Alcance

En el presente proyecto consta de dos fases. En la primera se demostrará que para una correcta utilización del Na₂S es necesario trabajar en atmósfera inerte. En la segunda se usará un reactor a escala de laboratorio para estudiar el comportamiento del material y extraer conclusiones acerca de la viabilidad del Na₂S como material termoquímico.

No está dentro del alcance plantear una alternativa real al almacenamiento de energía convencional así como tampoco hacer un estudio a mayor escala de la viabilidad de ese sólido. Ese proyecto se ciñe a únicamente al estudio a escala de laboratorio.



3 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS: REQUERIMIENTOS PARA UN MATERIAL TERMOQUÍMICO

Los materiales termoquímicos permiten absorber y liberar energía térmica mediante reacciones químicas reversibles. Las reacciones pueden darse en distintos estados (ej, sólido-sólido, sólido-gas, líquido-gas...) pero las reacciones más utilizadas son las sólido-líquido y sólido-gas. Este hecho hace indispensable tener en cuenta otros factores independientes a la energía de reacción y que condicionan las reacciones heterogéneas, tales como: morfología y/o reactividad de las partículas y las condiciones de trabajo (presión, temperatura, medio...), las cuales influyen directamente a la viabilidad del material como material termoquímico. Por consiguiente se pasaran a considerar tres factores o aspectos claves: termodinámica de la reacción, estructura y estabilidad del sólido y cinética de reacción.

3.1 - Estructura y estabilidad del material

Debido a que para almacenar energía termoquímica se utilizan mayoritariamente sólidos iónicos la estructura cristalina del material y su estabilidad son quizás el factor más relevante, ya que en mayor o menor medida condiciona los otros dos factores.

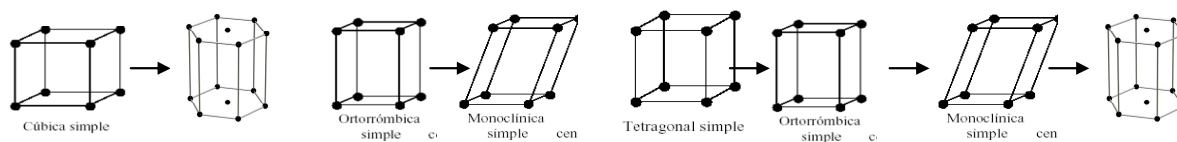
Tanto si la reacción utilizada es de absorción (el sorbente, mayoritariamente agua, se coordina con la sal) o es una reacción química (donde se forman enlaces covalentes), esa se desarrolla en un sólido que tendrá una estructura cristalina. La disposición de los átomos en el sólido evoluciona a lo largo de la reacción, es decir, la estructura cristalina del reactivo es distinta a la del producto. Generalmente la tendencia es que en el proceso de descarga (normalmente hidratación de una sal anhidra) la estructura cristalina se vuelva más compleja y aumente el volumen de la celda unidad. Este fenómeno conlleva un gasto de energía y repetir distintas veces la reacción puede llegar a convertir el sólido cristalino en un sólido semicristalino o amorfo.

Se ha estudiado el cambio de estructura de distintas sales a medida que esas se van hidratando y que su estructura cristalina se vuelve más compleja a medida que se hidrata la sal [5-8]. Un ejemplo se muestra en la tabla 3.1. Los distintos sistemas expuestos han sido seleccionados por ser los que más se están estudiando en la actualidad.



Tabla 3.1 – Cambio de estructura cristalina en función de las aguas de coordinación de CaO, CaSO₄ y CaCl₂. Abajo se muestra gráficamente cómo es el cambio.

	CaO	Ca(OH) ₂	CaSO ₄	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaCl ₂	CaCl ₂ ·2H ₂ O	CaCl ₂ ·4H ₂ O	CaCl ₂ ·6H ₂ O
Estruct.	Cúbico	Hexagonal	Ortorrónica	Monoclínica	Tetragonal	Ortorrónica	Monoclínica	Hexagonal
Estil	NaCl	CdI ₂	CaSO ₄	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaCl ₂	CaCl ₂ ·2H ₂ O	FeCl ₂ ·4H ₂ O	SrCl ₂ ·6H ₂ O
a(nm)	0,4815	0,3582	0,7069	0,6284	0,6261	0,5893	0,61387	0,7876
b(nm)	0,4815	0,3582	0,7031	1,52	0,6261	0,7469	0,76669	0,7876
c(nm)	0,4815	0,4904	0,635	0,56775	0,4166	1,207	0,89014	0,3954
α	90	90	90	90	90	90	90	90
β	90	90	90	120	90	90	111	90
γ	90	120	90	90	90	90	90	120
Vol(nm ³)	0,1116	3	0,0551	0,3156	0,4949	0,167872	0,531259	0,3911
D(g/cm ³)	3,57	2,23	2,87	2,31	2,2	1,84	1,55	1,71
Bib.	10	11	12	13	14	15	16	17



El mismo estudio pretende relacionar la composición de las sales y las estructuras cristalinas (hidratadas y anhidras) de las mismas con su estabilidad y la capacidad de almacenar energía termoquímica. El estudio concluye que para las sales donde el agua se coordina existe un denominador común: la distancia del enlace catión-oxígeno del agua de hidratación y, en menor medida la distancia anión-hidrógeno del agua es en gran medida responsable de la estabilidad y por tanto de energía almacenada por la sal. Las longitudes de enlace por fuerzas de Van der Waals entre M-O suelen mantenerse constantes, mientras que la longitud catión-anión va aumentando al aumentar el número de hidratación, es decir el volumen de la celda unidad aumenta. Ese fenómeno se debe a que las aguas de hidratación quedan coordinadas, dentro de la red cristalina, entre el anión y el catión, y no entre las celdas unitarias (en la periferia) de la sal anhidra tal y como se puede apreciar en la Figura 3.1.

El oxígeno del agua queda coordinado con el catión (en el centro) mientras que los hidrógenos con el anión (en las partes más exteriores) de la forma más ordenada/estable posible. Como se ve en la figura 3.1 (a, b y c), si hay 4 aguas de hidratación la tendencia es que el ángulo O···M···O sea de 90°, mientras que cuando está dihidratado el ángulo



$\text{O}\cdots\text{M}\cdots\text{O}$ es de aproximadamente de 180° . Al aumentar el número de hidratación hasta seis las moléculas de agua tenderán a coordinarse formando un octaedro asegurando mantener la distancia de enlace $\text{M}-\text{O}$ y un menor efecto de repulsión electrostática entre los oxígenos del agua. Esa prioridad aparente que tiene la sal en estabilizar las aguas de coordinación puede justificar el cambio de estructura hacia estructuras más complejas (de cúbico a ortorrómbico), ya que variando ligeramente los parámetros de celda se minimiza el aumento de espacios vacíos dentro de la celda unidad, favoreciendo una mayor estabilidad al obtener una estructura más compacta.

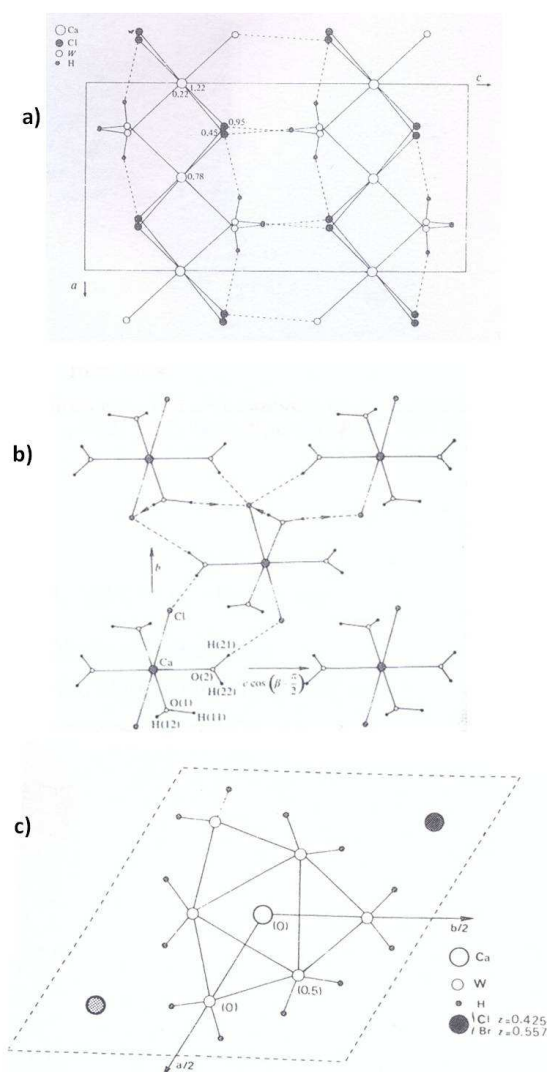


Fig. 3.1 - Esquema en dos dimensiones de la estructura de la celda unidad del CaCl_2 di (a)[15] tetra (b)[16] y hexahidratado (c)[17].



Por eso, para encontrar compuestos de alta densidad energética, es fundamental estudiar la interacción entre la molécula que se coordina y la sal, ya que la fuerza de enlace, y por tanto la energía almacenada, depende de ello. Buscar moléculas o sales iónicas que generen enlaces muy polarizados, puede ayudar a encontrar un material con alta densidad energética.

En el caso de los materiales que almacenan energía termoquímica mediante reacción química (como MgO y CaO) la interacción entre catión y oxígeno es debida a la formación de un enlace covalente. Por tanto la estabilidad no estará tan fuertemente ligada a la polaridad (o electronegatividad) de los elementos que conforman la sal y sus estructuras cristalinas. Son otro tipo de reacción sal anhidra-agua, y por tanto su capacidad de almacenamiento no estará tan ligada a la estabilización del agua sino a la capacidad de formar un enlace covalente.

La propia naturaleza de los materiales termoquímicos suelen presentar poca estabilidad con el ambiente debido a que se buscan materiales que absorban con facilidad un líquido o un gas para así liberar calor. Por eso los sistemas utilizados suelen ser sales iónicas que, pese a su elevada estabilidad térmica, presenten poca estabilidad con líquidos, gases y, en menor medida, sólidos. Generalmente las sales iónicas en contacto con el agua tienden a disolverse, hidrolizar el agua y dar lugar a ácidos y bases de la misma sal. La disolución de la sal es un problema irreversible, puesto que o bien se pierde reactivo en forma de gas o no se puede volver a conseguir la estructura cristalina inicial sin un tratamiento previo de purificación y recristalización. Además los productos obtenidos de la disolución del sólido pueden ser altamente corrosivos con lo que pueden dañar las instalaciones.

En el caso de que el sólido reaccione con un gas o un sólido (como podría ser el soporte), puede que se forme un nuevo sólido mediante una reacción redox. Ello implicaría una pérdida de masa potencialmente reactiva y por una disminución del rendimiento del material termoquímico. Aunque el nuevo sólido pudiese absorber agua, tendríamos una mezcla de reactivos con distintas temperaturas de carga y descarga, eso seguiría disminuyendo el rendimiento del sistema.



3.2 - Conceptos termodinámicos

Una reacción química reversible se da cuando el proceso pasa por sucesivos estados de equilibrio donde todas las variables del sistema están siempre definidas (figura 3.2). Es decir, se puede hacer un seguimiento paso a paso de toda la reacción y representarlo en un diagrama de fases. Por ese motivo las reacciones reversibles permiten ir de productos a reactivos y viceversa infinitas veces y esa es una condición necesaria para hablar de un material termoquímico.

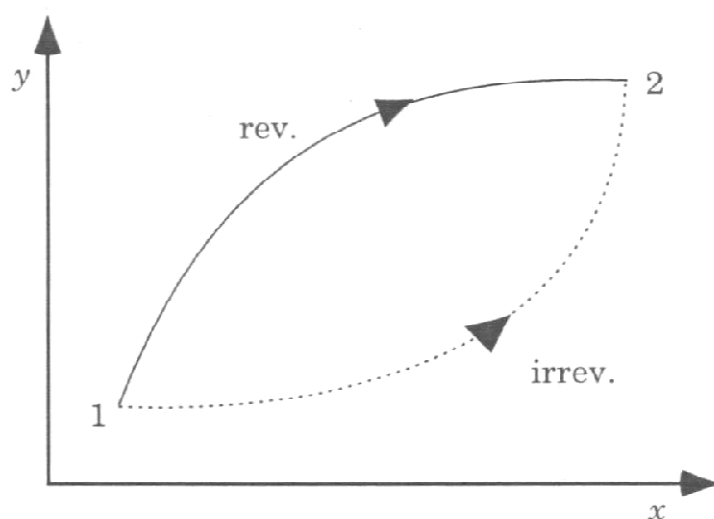
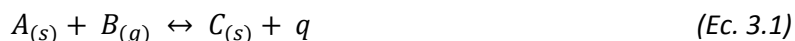


Fig. 3.2 – Esquema de reacción reversible e irreversibles donde X y Y son variables del sistema.

Que la reacción sea reversible permite que, aplicando el principio de *Le Chatelier*, se pueda desplazar el equilibrio de la reacción manipulando sus variables. Por lo tanto si tenemos una reacción del tipo:



Donde A, B y C son productos y reactivos y q es el calor de reacción. Entonces si aplicamos calor en C desplazamos la reacción hacia A y B (cargamos el material), mientras que si añadimos B a A desplazamos la reacción hacia C y q (descarga). En el caso de que alguno de los componentes sea gas se puede controlar la carga y la descarga variando la presión parcial del gas, puesto que es una variable más del sistema.



Normalmente a esas reacciones van asociados otros procesos tales como cambio de estructura, por lo tanto la energía asociada al proceso se puede expresar como sumatorio de calor y trabajo del proceso:

$$\Delta H = q + V\partial P \quad (\text{ec. 3.2})$$

Donde ΔH es la entalpía (o energía del proceso) q el calor, V el volumen y P la presión. Sin embargo si el sistema es isóbaro (la presión total del sistema es constante) se puede considerar que prácticamente toda la energía del proceso está en forma de calor q .

Para poder calcular las condiciones de equilibrio y así saber a que temperatura y presión se da el proceso de carga y descarga del material termoquímico basta con utilizar la ecuación de Gibbs:

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o = -RT\ln K^o \quad (\text{Ec. 3.3})$$

Donde ΔG^o es la energía libre de Gibbs, ΔH^o entalpía y ΔS^o entropía ambas en condiciones estándar, T la temperatura R la constante de proporcionalidad y K^o la constante de equilibrio estándar definida como:

$$K^o = \prod a_i^{\nu} = \prod f_i^{\nu} \quad (\text{Ec. 3.4})$$

Donde a_i es la actividad de cada elemento de la reacción, para los sólidos es próxima a 1 y f_i es la fugacidad de los gases, mientras que ν es el factor estequiométrico de la reacción. Si consideramos una reacción como la ec. 3.1 en la que B es un gas K^o se puede expresar como:

$$K^o = \left(\frac{P_B}{P^o}\right)^{\nu} \quad (\text{Ec. 3.5})$$

Donde P_B es la presión parcial de B y P^o es la presión estándar, de valor 1 atmosfera. Si combinamos las ecuaciones 3.3 y 3.5 se puede llegar fácilmente a una ecuación que nos permita definir a que temperatura o presión parcial de reactivo se da la reacción.

$$\ln\left(\frac{P_B}{P^o}\right) = \frac{\Delta S^o}{R} - \frac{\Delta H^o}{RT} \quad (\text{Ec. 3.6})$$



Como el sistema es reversible, por definición $\Delta S^0=0$, por tanto:

$$\ln\left(\frac{P_B}{P^0}\right) = -\frac{\Delta H^0}{RT} \quad (\text{Ec. 3.7})$$

Como prácticamente nunca se trabaja en condiciones estándar (1 atm y 20°C) se puede calcular el diferencial de la presión por el de la temperatura. De esa forma se puede calcular, fijando una variable, el resto de ellas para que se de la reacción fuera de las condiciones estándar. Sólo hace falta replantear la ec. 3.3.

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = -\frac{\Delta H}{RT^2} \quad (\text{Ec. 3.8})$$

De forma que si se integra se obtiene:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (\text{Ec. 3.9})$$

Normalmente con un estudio termogravimétrico se obtiene la temperatura de deshidratación y la entalpia asociada a ese proceso, sabiendo esos parámetros se puede optimizar el proceso de hidratación de la sal modificando con las presiones parciales.

Para llevar a cabo las demostraciones de ese subapartado se ha recurrido a las fuentes bibliográficas [4, 18].

3.3 - Conceptos cinéticos

Las reacciones de carga y descarga de un material termoquímico son por definición heterogéneas puesto que en la reacción siempre entra en juego un sólido y un fluido. Si tanto el sólido como el fluido reaccionan dando como producto final un sólido de una consistencia parecida al sólido inicial sería aplicable el modelo cinético de núcleo sin reaccionar para partículas de tamaño constante.

Como se trabaja con la hipótesis de una reacción reversible del tipo ec 3.1, la descarga del material constará de 3 etapas:



- 1) Transferencia externa del reactante procedente de la fase fluida hasta la superficie del sólido
- 2) Difusión del reactante de la fase fluida B a través de la capa de sólido reaccionado
- 3) Reacción del reactante B con el sólido A

De la misma forma el proceso de carga del material constará de 3 etapas

- 1) Reacción química
- 2) Difusión de B a través del sólido hasta llegar a la intercara solido-fluido
- 3) Transferencia externa de materia

Suponiendo que el factor limitante es la reacción química (caso mayoritario), que la ecuación de velocidad sea de primer orden, que se trabaje en estado estacionario y la forma de la partícula sea cilíndrica la ecuación de velocidad de carga para una partícula cilíndrica se puede expresar como:

$$R' = \frac{2\pi z c_{Bg}}{\left(\frac{r_n}{R}\right)\left(\frac{1}{k_{Ag}}\right) + \frac{r_n}{D_e} \left(\ln \frac{R}{r_n}\right) + \left(\frac{1}{k_s}\right)} \quad (\text{Ec. 3.10})$$

Donde R' es la velocidad de reacción, según S.I., expresada en moles s⁻¹ partícula⁻¹, z es la altura de la partícula, mientras que R es el radio inicial de partícula y r_n radio de partícula sin reaccionar, D_e es la difusividad de B en A y c_{Bg} es concentración de B en la superficie exterior del sólido. K_s es el coeficiente de velocidad de la reacción (en caso de ser de orden 1 se expresa en ms) y k_{ag} es el coeficiente de transferencia de materia del gas B .

Con esa ecuación se demuestra que la cinética de una reacción heterogénea de una sola partícula no sólo depende de la reacción química, la temperatura y de la concentración de los reactantes. La difusividad del fluido en el sólido y el tamaño de partícula se convierten en elementos relevantes para la cinética. Se deduce fácilmente que tamaños pequeños de partícula favorecen, a priori, velocidades mayores. Sin embargo si se pretende encontrar una ecuación cinética para todas las partículas presentes, entonces:



$$r = \rho_{part} R' \quad (Ec. 3.11)$$

Donde $\rho_{part.}$ es la densidad del sólido en número de partículas por unidad de volumen y r vendrá expresado como $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \text{m}^{-3}$, según las unidades del S.I. De esa forma se añade la densidad y la geometría del sólido como elementos claves para la cinética. Una menor densidad y una relación superficie/volumen elevada favorecerán velocidades de reacción mayores.

Para llevar a cabo las demostraciones de ese subapartado se recurrido a las fuentes bibliográficas [4, 19].



4 - ESTADO DEL ARTE

En el siguiente apartado se comentarán los sistemas más estudiados y con una mayor viabilidad (económica, energética...), centrándose en el almacenamiento termoquímico de sistemas solido/gas. Toda la información presentada en este capítulo proviene de un estudio bibliográfico [2]. Debido a la gran variedad de fuentes de la que se sirve el estudio las unidades energéticas se muestran de distintas formas (J/m³, J/Kg...). La unificación de las unidades energéticas se hace difícil puesto que en la bibliografía no se especifican parámetros como la densidad que son necesarios para homogeneizar las unidades.

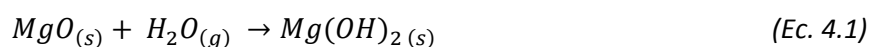
4.1 - Sólido-gas reacción química

Las reacciones Solido-Gas tipo “reacción química” son aquellas en las que el gas reacciona con el sólido formando un enlace covalente.

4.1.1- Reacciones con hidróxidos.

Óxido/hidróxido de magnesio

El sistema óxido/hidróxido de magnesio como material susceptible de almacenar energía térmica se ha estudiado mucho en el *Tokyo Institute of Technology* (Japón), consta de una única reacción reversible con una elevada entalpía ($\Delta H^0 = 81,02$ KJ/mol).



En los últimos 20 años en Japón se ha intentado aplicar esta reacción como una forma de almacenar calor a temperaturas intermedias (200-400°C), aplicable en el aprovechamiento del calor residual en motores de combustión para vehículos o microturbinas, entre otras aplicaciones en las que haya pérdida de calor.

Se han hecho estudios experimentales de viabilidad y rendimiento mediante reactores de lecho compacto. Obteniendo rendimientos de aproximadamente el 60% a una temperatura de deshidratación de 400°C y a una presión de hidratación de 203 kPa. Sin

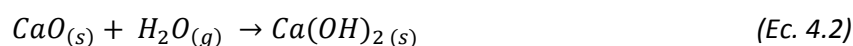


embargo después del primer ciclo de carga/descarga el rendimiento baja hasta el 50% en el quinto ciclo, siendo relativamente constante hasta el ciclo 65.

A día de hoy se está trabajando en mejorar la conductividad térmica del óxido de magnesio para conseguir mayores rendimientos y una mejor cinética de reacción. Ello conlleva dopar la sal con distintos materiales como níquel o cobalto. Algunos autores están estudiando el dopaje como una forma de modificar la temperatura de la reacción sin variar la presión aplicada.

Óxido/hidróxido de calcio

Desde finales de los 70 el sistema óxido/hidróxido de calcio ha sido largamente estudiado en muchos centros, mayoritariamente japoneses, para ser utilizado como bombas de calor químico, alternativa a los motores de combustión. Teóricamente la reacción de hidratación es reversible, muy energética ($\Delta H^\circ = 104,2 \text{ KJ/mol}$) y consta de un único paso.



En la universidad de Chiba se han hecho numerosos estudios acerca de ese sistema para una utilización tanto doméstica como industrial. Se ha diseñado una bomba de calor químico que consta de tres modos de operación; el que mejor resultados ha dado es el “*heat upgrading mode*” que hidrata a altas presiones y deshidrata a bajas presiones. La deshidratación se da a 410°C y a una presión de 9,57 kPa, mientras que la hidratación se lleva a cabo a 15°C y a una presión de 516 kPa. Paralelamente se han estudiado distintas temperaturas a las que se puede llevar a cabo el proceso de deshidratación. A 410°C el tiempo requerido para deshidratar la sal es de 490 minutos mientras que si se deshidrata a 500°C el proceso tan solo tiene una durada de 60 minutos. En el proceso de hidratación del material se ha variado la cantidad de sal en compartimento del reactor, de manera que se estudia la difusividad del agua dentro del sólido como posible etapa limitante del proceso. Los resultados muestran que se puede reducir el tiempo de hidratación del proceso, dentro de un reactor a escala laboratorio, de 120 a 25 minutos si se consigue aumentar al máximo la relación superficie-volumen sal. En esas condiciones se ha conseguido generar 1,8 5MJ/kg (1640 MJ/m³) para el primer ciclo de carga descarga. Sin embargo los estudios presentados no muestran rendimientos en función del número de ciclos de carga y descarga de la sal.



Paralelamente en el *Japan coal energy centre* el estudio se ha centrado en el número de ciclos. Los estudios se han llevado a cabo con una bomba de calor químico del tipo “*heat upgrading mode*” (como en el caso de la universidad de Chibas). Se llega hasta 20 ciclos sin variar mucho el rendimiento inicial.

Finalmente todos los estudios concluyen, de forma explícita o implícita, en que la reactividad del CaO con el CO₂ de la atmósfera es muy alta y repercute directamente a la reactividad de la sal. En contacto con el dióxido de carbono presente en la atmósfera se generan carbonatos de calcio muy fácilmente, obteniéndose otro sistema distinto. Por ello el sistema CaO/Ca(OH)₂ puede considerarse una buena alternativa a nivel teórico, pero los aspectos técnicos (atmósferas inertes) dificultan mucho la viabilidad del CaO/Ca(OH)₂ como un buen material para el almacenamiento termoquímico.

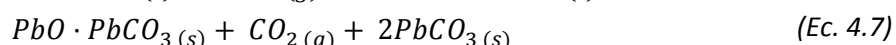
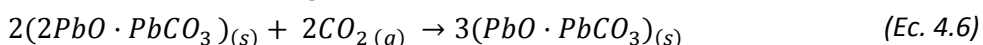
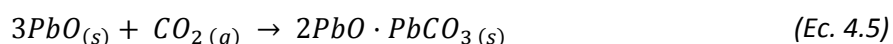
4.2.1 - Reacciones de carbonatación

Carbonatos de calcio y de plomo

Con la finalidad de aprovechar el calor perdido en turbinas, en Japón se ha estudiado el doble sistema CaO/CaCO₃ ($\Delta H^\circ = 178,3 \text{ KJ/mol}$) y PbO/PbCO₃ ($\Delta H^\circ = 88,3 \text{ KJ/mol}$) (ec. 4.3 y 4.4). El motivo de hacer una mezcla de sales es, por un lado aprovechar el calor de carbonatación de CaO y por otro lado aprovechar la conductividad térmica del PbO, para así mejorar la cinética del proceso.



Mientras que la reacción del óxido de calcio con el dióxido de carbono es de una sola etapa (directa), la carbonatación del óxido de plomo conlleva tres etapas:



Este sistema funciona para temperaturas cercanas a 800°C, debido a que la ec. 4.7, es la etapa limitante de todo el proceso y tan solo llega a una conversión del 30%. Se han llegado a determinar unas condiciones óptimas a 860°C y 40,5 kPa para la



descarbonatación (o carga) y una presión de 101,3 kPa para la carbonatación (descarga). Sin embargo la ciclabilidad del sistema PbO/CO₂ es de tan solo 6 ciclos. Debido a eso se han propuesto dos alternativas: utilizar MgO con el fin de obtener una morfología de partícula más apta para la reacción y prescindir de la sal de plomo. En ambos casos, esas modificaciones en el sistema conllevan una bajada de conductividad térmica del material y por tanto peores cinéticas de reacción.

Carbonato de Bario

El sistema BaO/BaCO₃ se estudió en Japón para minimizar la pérdida de calor de sistemas que trabajan a alta temperatura, 1000°C o superiores. Aunque la entalpía de reacción no está comentada en bibliografía el proceso es reversible y consta de un único paso:



Los estudios presentados se han realizado a distintas presiones parciales de CO₂, de 0 a 101,3kPa, por eso cabe esperar que ambos procesos de carga y descarga del material se hayan llevado a cabo a 1 atmosfera de presión. La descarbonatación tiene lugar entre 700 y 1250°C. Los resultados presentados confirman que cuando la conversión es del 40% al 60% de BaCO₃ y BaO respectivamente existe un punto eutéctico que, a las temperaturas en las que se lleva la descarbonatación tenemos una única fase líquida. Esa fase líquida se queda en la superficie del sólido, eso hace que el CO₂ no pueda penetrar la capa de líquido y que por tanto no se pueda llevar a cabo la descarbonatación. El líquido limita la difusión de CO₂ al exterior del sólido para la descarbonatación.

4.2- Sólido-gas sorción

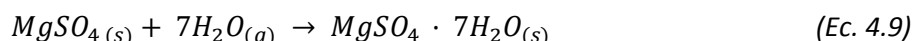
Ese tipo de reacciones son aquellas en las que un gas es absorbido por un sólido. Las moléculas de ese gas quedan coordinadas con el sólido. Pese a que igualmente sea una reacción química, en la cual se forma un enlace de tipo van der Waals, ese tipo de reacciones son del tipo sorción o absorción.



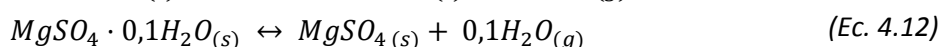
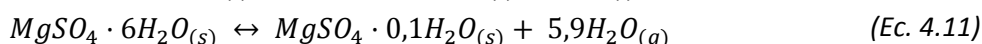
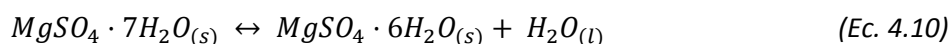
4.2.1 – Hidratación

Sulfato de magnesio heptahidratado

El almacenamiento a largo plazo de calor solar mediante sales hidratadas para suplir la demanda energética en usos domésticos en invierno se ha estudiado en el instituto ECN (Holanda). El primer sistema estudiado es el del sulfato de magnesio heptahidratado (MgSO₄·7H₂O).



La densidad energética de esa reacción es, teóricamente, 2,8G J/m³, además el material es barato y no es tóxico ni corrosivo. Posteriormente se ha caracterizado la sal mediante técnicas calorimétricas y por microscopia de rayos X y SEM para establecer las etapas de reacción. Se ha descubierto que el proceso de hidratación/deshidratación consta de 3 pasos:



La primera etapa de deshidratación ocurre en un rango bajo de temperaturas cercanas a 25°C, por encima de los 55,2°C el MgSO₄·7H₂O funde y eso reduce la porosidad de la sal, disminuyendo la difusividad del agua en el sólido y por tanto su reactividad. La segunda etapa de deshidratación ocurre entre 65-225°C y es la más energética de todas (2,2GJ/m³). Finalmente la última etapa donde se pierde 0,1 H₂O es exotérmica y corresponde a la recristalización de la sal a 300°C.

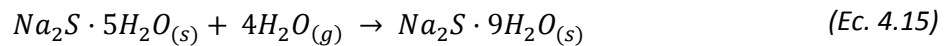
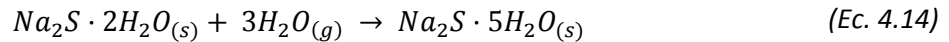
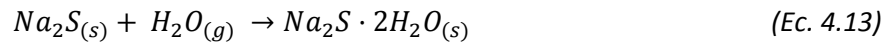
El proceso inverso de hidratación se ha estudiado a distintas presiones parciales de agua, a 1,3 kPa, 2,1 kPa y 2,3 kPa. Mientras que a la presión parcial de 1,3 kPa ocurren las reacciones ec. 4.12, 4.11 y 4.10, cuando se hidrata a 2,1 kPa y 2,3 kPa la reacción ocurre en 2 etapas y no 3.

Finalmente se ha concluido que el proceso de hidratación debe llevarse a cabo en un reactor cerrado debido a los requerimientos de presión parcial de vapor.



Sulfuro de sodio

En el instituto ECN (Holanda) se han estudiado las propiedades termodinámicas y la estructura del sistema NaS₂ - H₂O para utilizarlo como una bomba de calor químico. Se ha determinado que el proceso de hidratación del Na₂S hasta Na₂S·9H₂O consta de varios pasos:



Estas reacciones operan a bajas temperaturas, inferiores a 100°C, pese a ello se ha estimado teóricamente que la densidad energética de este proceso es de 3,84 MJ/kg.

En el 2004 el mismo grupo presentó en el *International conference on heat powered cycles*, en Chipre [20], un prototipo de reactor piloto para uso doméstico y/o industrial como se muestra en la Figura 4.1. La inestabilidad química del sólido, debido a las interacciones con los gases del ambiente obliga a diseñar un reactor que trabaje a bajas presiones parciales de agua y en atmosfera de nitrógeno. Además los sulfuros en contacto con los metales son reactivos, generando los respectivos sulfuros del metal y hidrógeno, por ello para la construcción del reactor se utiliza un material compuesto, como la celulosa, inerte a los sulfuros como soporte. El mismo soporte debe de ser poco poroso puesto que el sulfuro de sodio noahidratado presenta un punto eutéctico a la temperatura de 49°C, a partir de la cual funde.

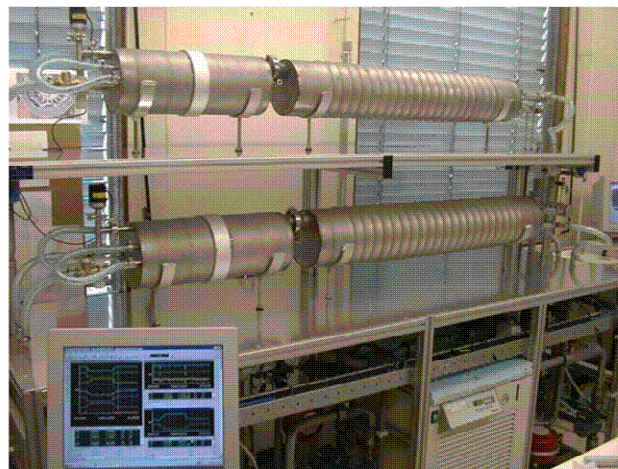


Fig. 4.1 - Foto del reactor prototipo de Na₂S. Con una capacidad de 3 kg de Na₂S.[20]



Finalmente el estudio concluye en que la eficiencia energética del reactor es del 85% respecto al valor teórico. Sin embargo en ningún apartado del trabajo se habla de la ciclabilidad del material y por tanto de su viabilidad como material termoquímico.

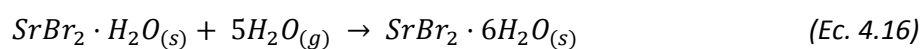
Cloruro de manganeso

En el CNRS (Francia) se ha estudiado el sistema de MnCl₂/MnCl₂·H₂O para almacenar energía entre 320-330°C. Se ha estudiado el proceso de hidratación de la sal y se ha ratificado que, a mayores presiones mayor calor de reacción.

Los estudios se han llevado a cabo en reactor de lecho compacto cuyo lecho es un material compuesto sólido. Consiste de una mezcla de grafito expandido (20%) y MnCl₂ (80%). De esa manera se consigue aumentar la conductividad térmica del sólido y la cinética de la reacción.

Bromuro de estroncio

En el CNRS (Francia) se ha estudiado el SrBr₂ para almacenar el calor solar en edificios mediante la siguiente reacción ($\Delta H^\circ = 300 \text{ MJ/m}^3$):



La finalidad del sistema es proveer o mantener el calor en una casa. Durante el verano el material absorbe el calor del sol, evitando el calentamiento de la casa, mediante la deshidratación de la sal. En invierno, se hidrata la sal y así se genera calor, pudiendo aportar temperaturas de hasta 80°C.

Se ha construido un reactor de lecho compacto a escala de laboratorio. El lecho del reactor está compuesto por un material compuesto de grafito expandido y SrBr₂ y el proceso de hidratación se lleva a cabo mediante un atomizador de agua. De esa forma se optimiza el proceso pudiendo llegar a obtener unos 260 MJ/m³.

Posteriormente se ha trabajado en un prototipo de ese reactor. Los resultados no han sido tan alentadores como cabría esperar. En primer lugar existen problemas para transferir el calor almacenado por el material compuesto de grafito expandido y SrBr₂ hacia la pared del intercambiador de calor. Ese fenómeno podría explicar el segundo problema expuesto en la bibliografía, que la reacción de hidratación finaliza al 55% de conversión.

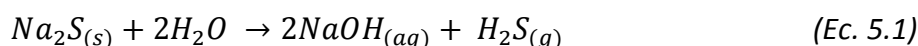


5 - SISTEMA Na₂S-H₂O

En el presente capítulo se describe el sistema Na₂S-H₂O para su uso como material termoquímico y que se utilizará para el diseño de los experimentos.

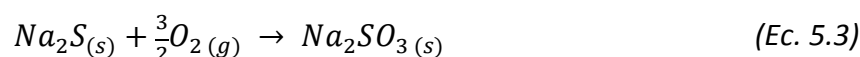
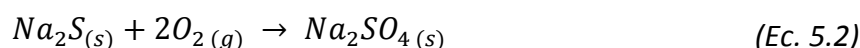
El sulfuro de sodio es un sólido iónico formado por dos cationes de sodio Na⁺ y un anión de sulfuro S²⁻ con una estructura cúbica compacta, del tipo antifluorita (el anión se encuentra en los vértices externos del cubo, mientras que el catión se encuentra en el interior). Por tanto, debido a su naturaleza iónica y el empaquetamiento de los distintos elementos que lo conforman tendrá las propiedades típicas de un material cerámico como conductividades térmicas y eléctricas bajas o muy bajas o elevada porosidad.

Sus principales aplicaciones están en el campo de la minería (procesos de flotación), en curtiembres (eliminación de pelo para cueros que no necesiten textura) y en procesos de pulpa y cocción de papel. Siendo un material muy higroscópico y capaz de hidrolizarse, hace que su solubilidad en agua sea elevada, tal como se muestra en la ecuación 5.1

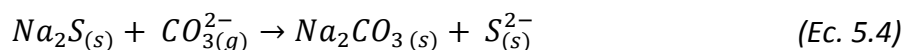


Ello conlleva que sea un material tóxico por inhalación del gas H₂S pudiendo causar desde conjuntivitis hasta edema pulmonar. Tóxico también por ingestión y por contacto con la piel y/o mucosas, puesto que el NaOH es una base fuerte. Además fruto de la reacción 5.1 el Na₂S desprende un olor característico a ácido sulfhídrico.

La estabilidad del sólido en contacto con el oxígeno no es muy elevada. Las ecuaciones 5.2 y 5.3 muestran dos reacciones redox entre el O₂ y el sulfuro que tiende a formar sulfatos y sulfitos [21,6].



De la misma forma en contacto con el CO₂ atmosférico el Na₂S se carbonata. La reacción 5.4 muestra la carbonatación de una forma simple, puesto que se da en varias reacciones.



Donde el CO₃²⁻ se obtiene mediante reacción del CO₂ atmosférico en presencia de oxígeno y el S²⁻ pasa a generar cadenas de sulfuros del tipo S_x⁰, de color negro.

En todas las reacciones expuestas, 5.1-5.4, se puede decir que son procesos bastante rápidos, favorecidos termodinámicamente y cinéticamente. Además, ya sea por pérdida de producto (gas) o por el tipo de reacción, redox, esas reacciones son irreversibles.

Otro aspecto a tener en cuenta a la hora de trabajar con el sistema Na₂S-H₂O es su reactividad, con otros sólidos, especialmente con los metales. En contacto con un metal los sulfuros pueden dar lugar a una reacción del tipo redox formándose el correspondiente sulfuro del metal y hidrógeno en forma gas. Ese tipo de reacción es peligrosa, puesto que el H₂ es altamente reactivo y en atmósferas oxidantes (como el aire) puede estallar. Para evitar ese tipo de reacciones a la hora de trabajar con sulfuros se necesitan soportes metálicos inertes [20,22-23,], lo que se podría considerar como metales muy inoxidables que les proteja de los sulfuros. Por eso si se trabaja con metales y sulfuros se debe de tener en cuenta unas condiciones de trabajo muy concretas (bajas temperaturas) o materiales cerámicos como alúmina o sílice.

El sistema Na₂S-H₂O presenta cuatro estados de hidratación: *anhidro*, *di*, *penta* y *nonahidratado*. Debido a que el proceso de hidratación es reversible existe un diagrama de fases de equilibrio de fases, tal como se muestra en la figura 5.1.



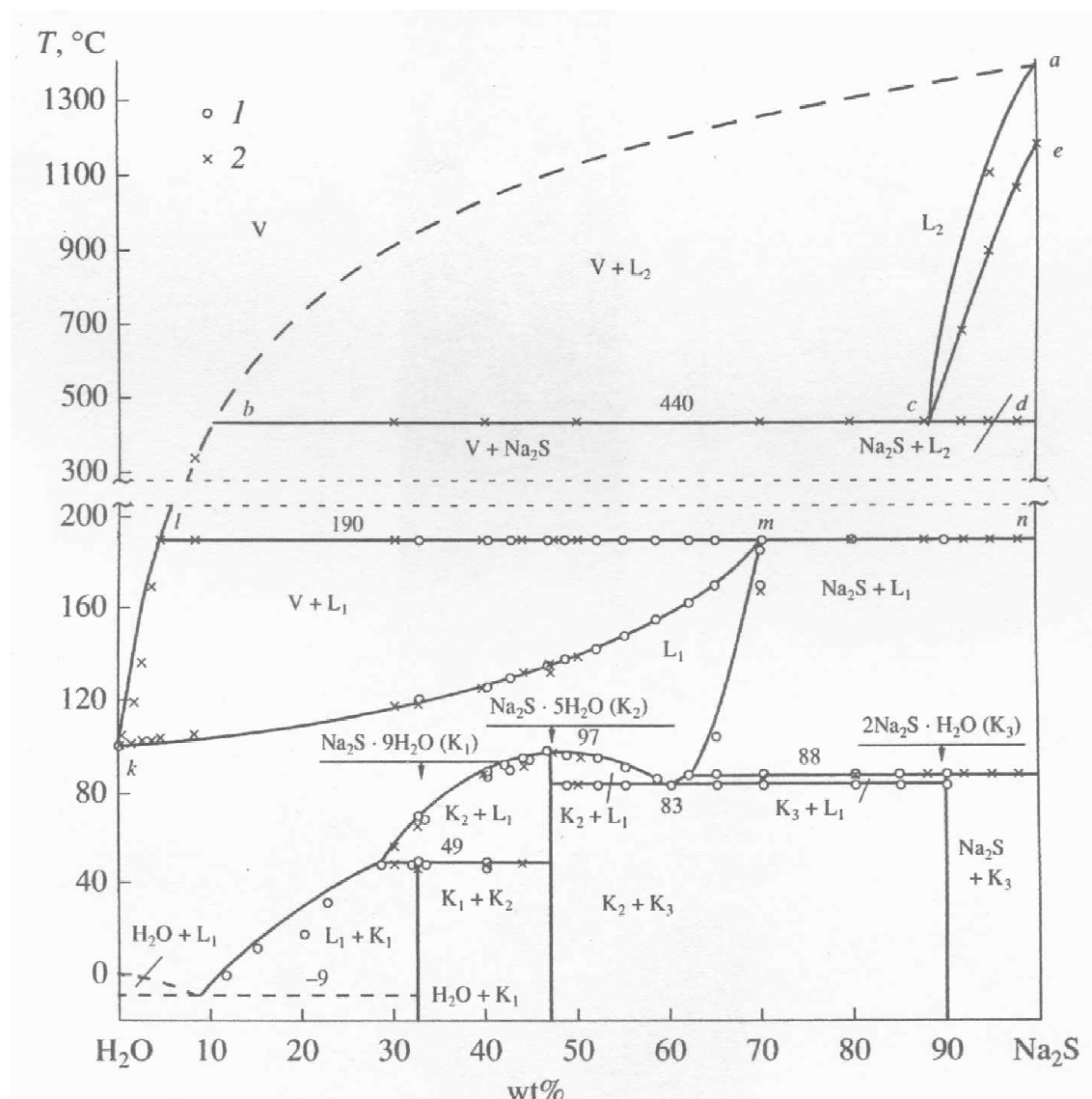


Fig.5.1 – Diagrama de equilibrio de fases del sistema Na₂S-H₂O [24]

Del diagrama se desprende que existen unas reacciones de hidratación/deshidratación con una temperatura de equilibrio, un porcentaje de masa de cada fase y una entalpía de reacción asociada tal como se expresa en las ecuaciones 5.5, 5.6 y 5.7 y en la tabla 5.1.

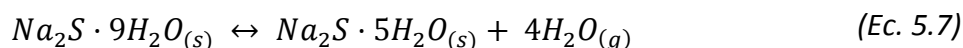
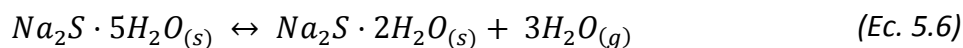
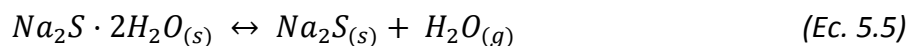


Tabla 5.1- Entalpías de reacción [25] y temperaturas de equilibrio para las distintas reacciones. T_m corresponde a la temperatura de fusión del reactivo ($\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ para ec. 5.7, $\text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ para ec. 5.6 y $\text{Na}_2\text{S}\cdot \text{H}_2\text{O}$ para ec. 5.5). El %H₂O corresponde al % de masa de agua que contiene el reactivo.

Reacción	T_{eq} (°C)	T_m (°C)	ΔH (J/g)	%H ₂ O
1.5	83	88	1204±103	31,6
1.6	72	97	2255±154	53,6
1.7	32,5	49	2755±256	67,5

Los valores de la tabla 5.1 indican que la hidratación de Na₂S a Na₂S·9H₂O tiene una entalpía máxima teórica total de 6214 J/g de Na₂S. de la misma forma de Na₂S a Na₂S·5H₂O tiene una entalpía máxima teórica total de 3459 J/g de Na₂S.

El hecho de que el sulfuro de sodio libere las aguas de coordinación a una temperatura inferior a la de ebullición (100°C) podría ser un gran inconveniente, debido a la posible hidrólisis, sin embargo ese sistema presenta una peculiaridad. El sistema se distingue por presentar una inmiscibilidad de las regiones sólido-vapor/líquido debido a una fase de ebullición retrógrada de la masa fundida por enfriamiento [24], es decir, la ebullición se da cuando el líquido se enfría (para la región *k-m* de la fig.5.1).



Esquema de la ebullición retrógrada que presenta el sistema Na₂S-H₂O. siempre y cuando se esté por debajo de la región *k-m* de la **fig. 5.1**.

De esa forma se consigue evitar la hidrólisis del sulfuro de sodio durante el proceso de deshidratación. En ese sistema este comportamiento se manifiesta a presiones inferiores a 100 atmosferas. A presiones más altas se puede dar la descomposición del fundido debido a hidrólisis ec. 5.1, ya que pasa a comportarse según el modelo típico de Roozeboom (una masa fundida dominante y una masa de vapor) [24].

Para el proceso de hidratación de la sal, es necesario conocer las presiones parciales de reactivo, en ese caso agua, para que se pueda dar el proceso. En la bibliografía consultada [20, 25] se presenta un diagrama de equilibrio de fases en el que las variables son la presión parcial de agua y la temperatura (figura 5.2).



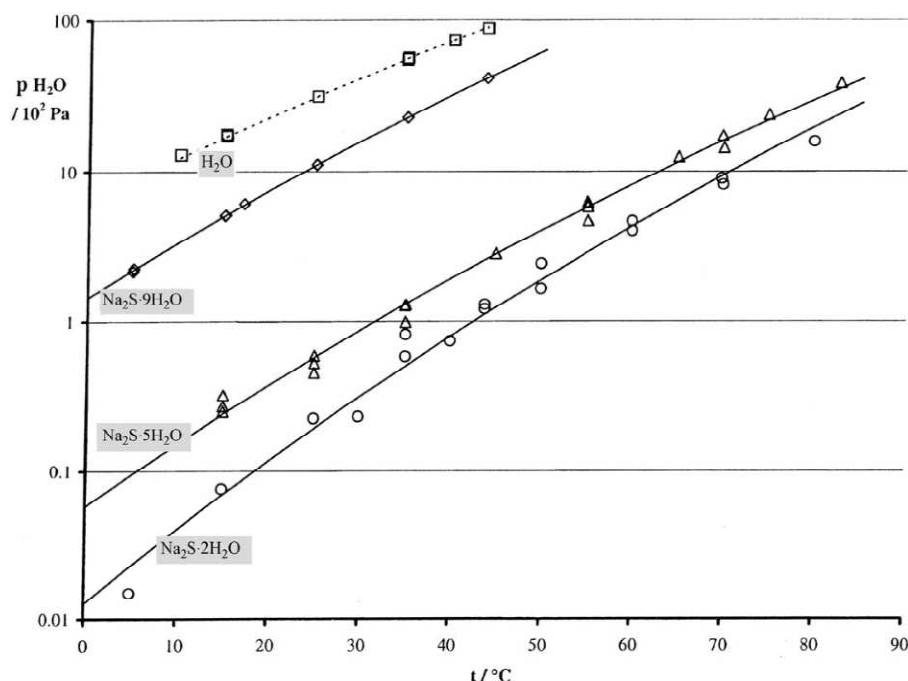


Fig. 5.2- Diagrama de equilibrio de fases en función de la presión parcial del agua y la temperatura [25].

Tal como muestra la figura 5.2 el diagrama de equilibrio fases queda descrito por líneas de cambio de fase que se pueden linealizar fácilmente. La función de cada una de las rectas permite, fijando una variable del sistema (P o T) predecir la otra variable. Las rectas se expresan en la tabla 5.2.

Tabla 5.2 – Rectas del tipo $y = Ax + B$ que representan el logaritmo en base diez de presiones parciales de equilibrio (y) en función de la temperatura en grados centígrados (x) [20,25].

Reacción	A	B
1.5	0,038 ±0,002	-1,64 ±0,08
1.6	0,0326 ±0,0006	-1,06 ±0,03
1.7	0,0328 ±0,0005	0,21 ±0,01

La bibliografía consultada acerca de las distintas estructuras cristalinas del sulfuro de sodio en sus distintos estados hidratados revela que estas son complejas [20,25, 27-28]. El hecho de que el Na_2S se coordina con números impares de moléculas de agua es otro indicativo de la complejidad de la simetría de sus estructuras cristalinas.



Se ha consultado dos trabajos que hablan concretamente de la estructura cristalina del $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [27] y del $\text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [28] a partir de las densidades electrónicas de los distintos átomos que conforman la celda unidad a partir de estudios de difracción. En ellos se muestra la colocación de los átomos en distintos planos, pudiéndose ver la separación entre ellos. Esa información permite intuir como se coordinan las moléculas de agua dentro de un sólido iónico.

Tal como se muestra en las figuras 5.4(a y b) la coordinación del agua con la sal se realiza de forma poco simétrica, igual que la distancia de enlace entre sodio y azufre, que no es igual en todos los casos. Ese hecho puede constituir un problema a la hora de llevar a cabo distintos ciclos de carga-descarga ya que al coste energético de expansión contracción hay que añadir la complejidad en que quedan organizados los distintos elementos dentro de la celda, que no se encuentra en estructuras simples y estables (de baja energía).

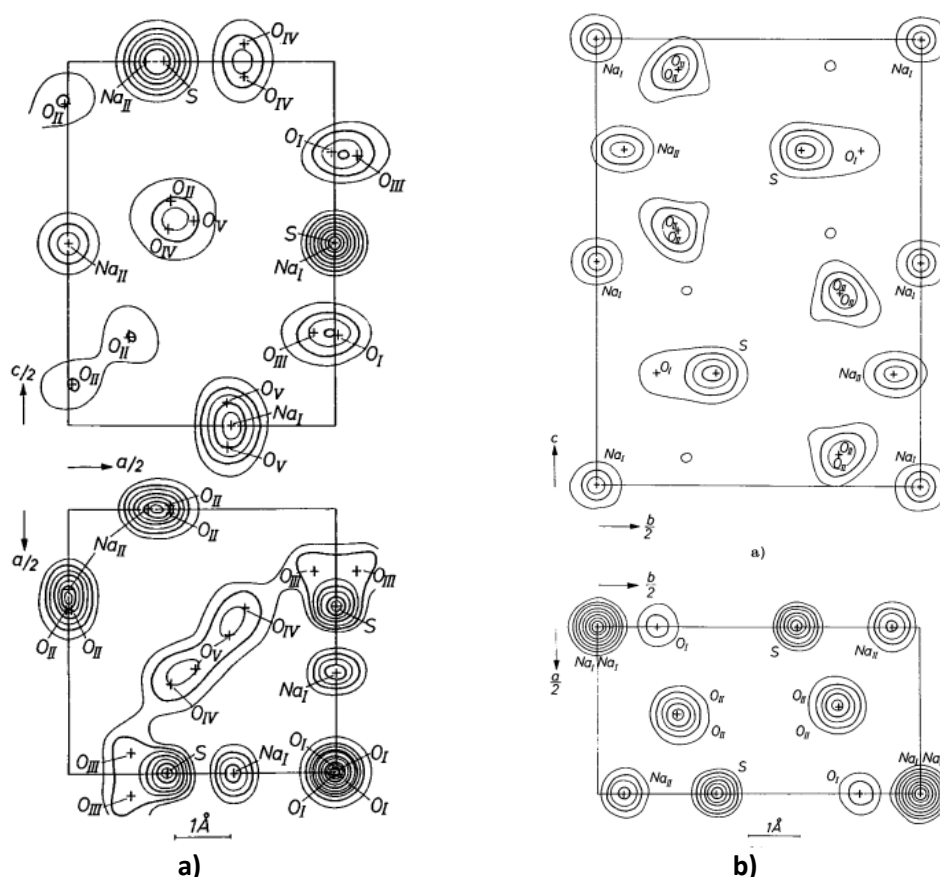


Fig. 5.4 – Estructura cristalina del $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (a) con $a=b=9,331\text{\AA}$ y $c=12,850\text{\AA}$. [27]. Estructura cristalina del $\text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (b) con $a=6,47\text{\AA}$, $b=12,54\text{\AA}$ y $c=8,65\text{\AA}$ [28].



En las figuras 5.4 (a y b) a parte de mostrarse la disposición de los átomos dentro de la celda unidad se muestran las densidades electrónicas de los distintos elementos, representada círculos concéntricos a cada núcleo. De esa forma se consigue ubicar los distintos átomos dentro de la celda unidad. En la figura 5.4 (a) en el plano [001] se aprecia muy claramente que el elemento que se coordina con el agua es el sulfuro, que lo hace con el hidrógeno de la molécula de H₂O. Mientras el sodio estabiliza la celda unidad, manteniendo la electroneutralidad.

Para el tema que se está tratando en ese proyecto la información acerca de la estructura cristalina solo sirve para ver que su simetría es de elevada complejidad. Esa complejidad se puede traducir a la larga en cinéticas de reacción bajas por la dificultad que conlleva coordinar tantas moléculas de agua dentro del sólido, por el mismo motivo también puede verse afectada la energía capaz de almacenar el sólido, haciéndose patente a la hora de cargar y descargar el sólido.

Finalmente y para completar la descripción del sistema Na₂S-H₂O cabe comentar algunos aspectos de la cinética de hidratación del sistema. La bibliografía consultada [20, 25 y 29-30] parece estar más focalizada en un estudio de avance de reacción mediante DRX. Utilizando DRX se hace un seguimiento de la reacción de deshidratación a distintas velocidades de calentamiento y distintas formas de muestra (polvo o escamas). Como cabe esperar, y pese a la mala conductividad térmica del sulfuro de sodio, tener la muestra en polvo facilita el proceso de deshidratación.

De la misma manera, una velocidad de calentamiento baja (entre 0,4 y 1,6°C/min) facilita que el proceso de deshidratación se pueda visualizar mejor mediante análisis termogravimétrico ya que se acerca al equilibrio termodinámico.



6 – METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se describe la metodología experimental seguida y los experimentos realizados. Con la finalidad de llevar a cabo una correcta evaluación de la viabilidad del sólido como material termoquímico.

6.1 – Caracterización fisicoquímica

El seguimiento de todas las reacciones y por lo tanto del Na₂S como material termoquímico se llevará a cabo mediante estudios termogravimétricos.

6.1.1 - Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico es una técnica que permite determinar la evolución del peso de una muestra cuando se la somete a un ciclo térmico de calentamiento o enfriamiento. De dicho análisis se obtienen las curvas de la variación de masa (%) frente a temperatura, siendo características para cada compuesto, en función del tamaño de partícula y velocidad de calentamiento (Anexo 2). A modo de ejemplo, en la figura 6.1 se presenta el diagrama obtenido en el análisis termogravimétrico de una determinada muestra de Na₂S.

En el eje principal de las ordenadas se representa el porcentaje de pérdida de masa (%) frente a la temperatura (°C). A partir del perfil de la curva resultante se pueden observar los diferentes saltos correspondientes a las reacciones de deshidratación que tienen lugar a determinados intervalos de temperatura. El inicio y final de cada uno de los saltos puede ser más o menos pronunciado dependiendo de las características, tanto del ensayo como de la muestra dada, pudiendo surgir problemas a la hora de definirlos y por lo tanto calcular el porcentaje de pérdida de peso atribuible a esa reacción. Con el fin de solventar la interpretación de la curva TG, se adjunta en el eje secundario de las ordenadas una segunda curva representada por la derivada de la masa respecto de la temperatura (DTA). Ésta curva es mucho más sensible a variaciones de peso, pudiéndose identificar con mayor facilidad y para cada uno de los saltos obtenidos los límites de temperatura inicial



y final. Una vez establecidos los límites de temperatura se procede a encontrar en la primera curva el cambio de peso exacto asociado. El máximo de esa curva corresponde a la temperatura específica de la reacción.

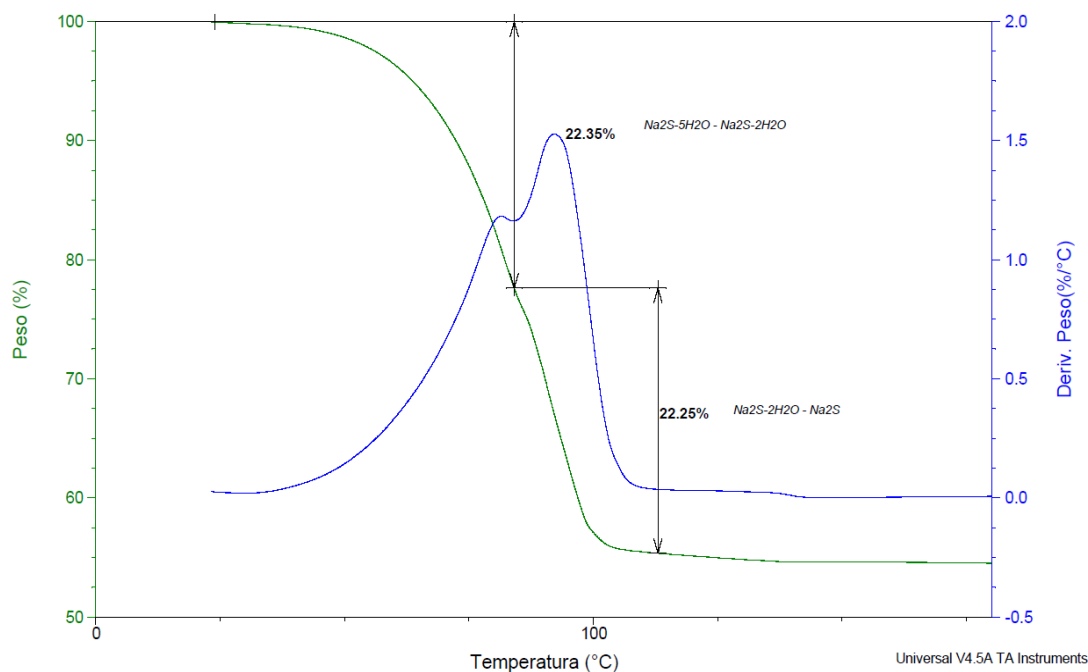


Fig 6.1 – Curva de variación de masa (peso %) frente a la temperatura y la derivada del peso respecto la temperatura de una muestra de $\text{Na}_2\text{S} - 3\text{-}2\text{H}_2\text{O}$ (Análisis del experimento TGA 3)

Para completar el estudio una vez ya se han encontrado los puntos en que se inicia y termina la reacción se puede obtener el calor asociado a cada reacción. El software utilizado permite calcular la cantidad de energía aportada para calentar la muestra en función de la pérdida de temperatura. El resultado es otra curva que, integrando el área entre dos puntos determinados permite dar un valor de energía en función de masa, tal como se puede ver en la figura 6.2. De esa forma se puede obtener la energía asociada a cada reacción.



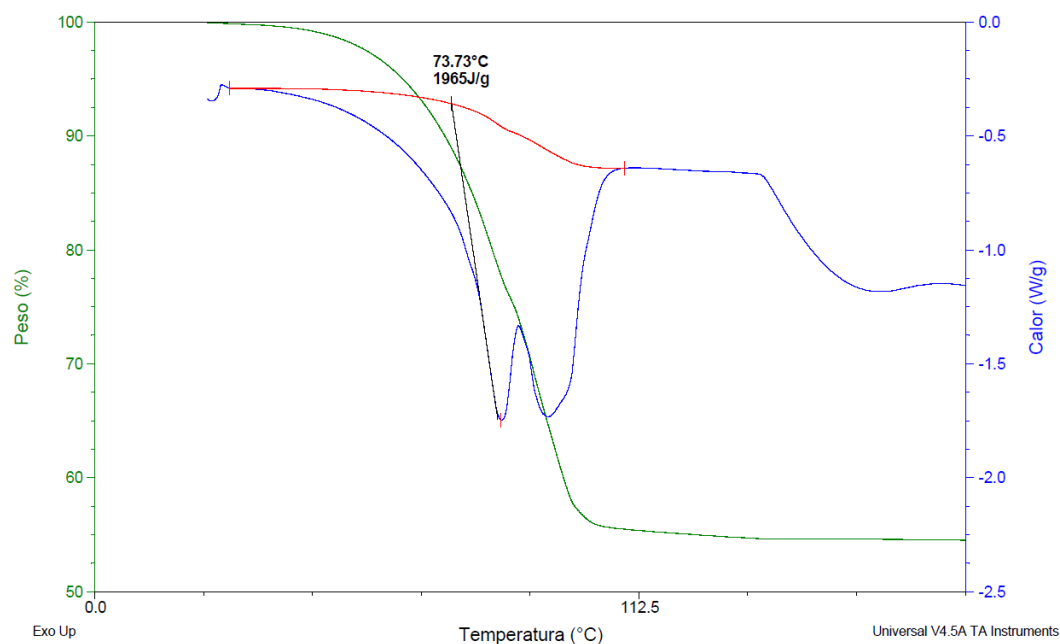


Fig. 6.2 – curva de variación de peso frente a la temperatura y la integral del calor de reacción en función de la temperatura de una muestra de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Análisis del experimento TGA 3).

6.1.2 - Equipo e instrumentación

Para el análisis termogravimétrico de cada una de las muestras estudiadas se ha utilizado un SDT Q-600 de TA Instruments con el programa *Universal Analysis* para su interpretación. Todos los análisis se realizan a una velocidad de calentamiento de $1^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, utilizando un caudal de $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ de nitrógeno como gas de purga.

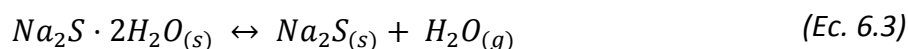
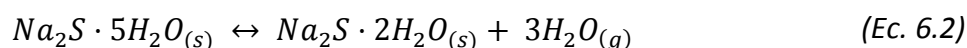
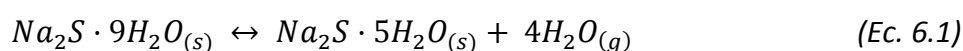
La masa inicial de todas las muestras es aproximadamente 20 mg. Es importante mantener la masa inicial dentro de un mismo rango para mantener la reproducibilidad de los resultados.



6.2 – Proceso experimental

En este apartado se describe el procedimiento experimental de las tres series de experimentos realizados. Con el primer experimento se pretende demostrar la mala hidratación del sólido en atmosfera de aire, mientras que en el segundo se pretende evaluar los motivos. Ambos experimentos servirán para justificar la necesidad de utilizar un reactor que trabaje a atmosfera inerte, utilizado en el tercer experimento.

Para facilitar la lectura del capítulo se referirán a las reacciones 6.1, 6.2 y 6.3 como R1, R2 y R3 respectivamente.



Todos los experimentos se han realizado en el departamento de *Ciencia els Materials i Enginyeria Metal·lúrgica* de la facultad de *Química* de la UB. Por tanto, salvo que no sea indicado, las condiciones de trabajo son de una atmosfera de presión, temperaturas entre 19 hasta 24°C y una humedad relativa desde el 25% al 48%.

El material de partida utilizado será un Na₂S·3-2H₂O, material comercial, cuya estequiometria corresponde a un valor medio entre 3 y 2 moléculas de H₂O por cada Na₂S.

6.2.1 - Hidratación del sólido en atmósfera de aire

En este estudio se simulan 3 ciclos de carga/descarga de la sal Na₂S·3-2H₂O en atmosfera de aire, en condiciones de laboratorio. Con ello se pretende demostrar la mala ciclabilidad del sólido en esas condiciones ambientales. Para ello se hará un seguimiento termogravimétrico de las reacciones. De esa forma se podrá ver el porcentaje en masa de agua coordinada con el Na₂S después de cada descarga. Sabiendo el porcentaje en masa de agua teórico que debería tener el sólido, se puede saber la cantidad de masa de muestra que ha reaccionado y por consiguiente la reactividad del Na₂S con el agua en esas condiciones de trabajo.



Como se ha comentado en apartados anteriores, el sólido puede reaccionar con el medio de forma no deseada. En ese caso el Na₂S dará lugar a otros compuestos que, si bien pueden hidratarse, tendrán temperaturas de deshidratación bastante superiores a las de las reacciones R1, R2 y R3.

Cabe esperar que a medida que se suceden los ciclos la cantidad de agua coordinada con el Na₂S disminuya y por tanto sus propiedades termoquímicas. El estudio termogravimétrico permitirá evaluar la cantidad Na₂S capaz de almacenar energía termoquímica mediante su hidratación, dicho de otra forma, la cantidad de “sólido activo”. De esa forma se puede ver la cantidad de “sólido activo” que se pierde en cada ciclo de carga y descarga.

Paralelamente se incrementarán los tiempos de hidratación para cada ciclo con el fin de poder descartar la cinética de hidratación como factor limitante del experimento. Esa forma de operar permitirá evaluar cualitativamente qué proceso está más favorecido: la completa conversión de R1, R2 y R3, o la pérdida de “sólido activo”. De esa forma se pretende discernir si el Na₂S pierde capacidad de almacenar energía térmica, mediante hidratación, a lo largo de los ciclos o, simplemente que el proceso de hidratación en esas condiciones no se puede completar.

Se ha diseñado una rutina de trabajo (tabla 6.1) en la que se muestra el tiempo de hidratación en función del ciclo. Mientras no se está hidratando, la muestra permanecerá completamente cargada (en forma anhidra) en una estufa, a temperatura de 105°C. De esa forma se pretende tener un mayor control sobre los ciclos aplicados en la muestra sin alterar el medio de trabajo.

Tabla 6.1- Rutina de trabajo de ciclos de carga y descarga en condiciones ambientales de laboratorio para el experimento “hidratación del sólido en atmósfera de aire”.

Ciclo	0	1	2	3
t Hidratación	0	3hs	4hs	7hs
Nombre análisis termogravimétrico	TGA3	4	5	6

El soporte de la muestra utilizado ha sido un vidrio de reloj de 5 cm de diámetro. De esa forma garantizar que el sólido no reaccione con el soporte y poder evaluar cantidades próximas a los 5 gramos de muestra. El sólido es molturado para poderlo distribuir de forma homogénea por toda la superficie obteniendo una mayor relación



superficie/volumen que minimiza las problemáticas derivadas de la difusión del agua en el interior de la muestra.

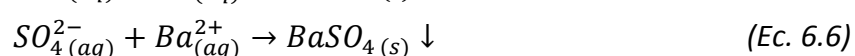
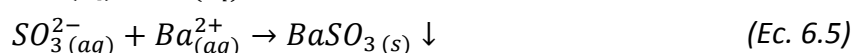
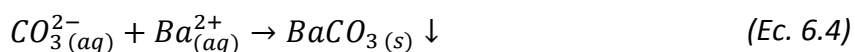
6.2.2 - Carbonatación del sólido en atmósfera de aire

En este estudio se simulan 3 ciclos de carga/descarga de la sal Na₂S·3-2H₂O en condiciones de laboratorio. Igual que en el experimento anterior se seguirán las mismas condiciones de trabajo y la misma rutina de carga/descarga mostrados en la tabla 6.2. La evolución de la muestra a lo largo de los distintos ciclos se hará por pesada de la muestra, una pesada antes y después de cada carga y descarga. Si la muestra reacciona con el medio dando lugar a otros compuestos la masa variará. En el caso de que se generen compuestos gaseosos la masa disminuirá mientras que si se carbonata u oxida el azufre aumentará.

Tabla 6.2- Rutina de trabajo de carga y descarga en condiciones ambientales de laboratorio para el experimento “carbonatación del sólido en atmosfera de aire”.

Ciclo	1	2	3
t Hidratación	3hs	4hs	7hs

Como se ha comentado en capítulos anteriores los compuestos que se pueden generar cuando el sólido entra en contacto con el O₂ y el CO₂ de la atmósfera son: Na₂CO₃, Na₂SO₃, Na₂SO₄ y derivados y cadenas de azufre. Salvo las moléculas compuestas únicamente por azufre todas se pueden disolver en agua (igual que el Na₂S) dando sus correspondientes especies iónicas en solución. Una vez la especies iónicas se encuentran en solución todos los aniones procedentes de las impurezas son susceptibles de precipitar con la presencia de Ba²⁺ de forma inmediata (ec. 6.4, 6.5, 6.6).



Tanto en el inicio como en el final del experimento se aíslan las impurezas de la muestra para su estudio mediante DRX. Para ello se disuelve la muestra en agua y se hacen precipitar las impurezas.

Para conseguir que precipiten las impurezas se aplica sobre la muestra, previamente disuelta, una disolución concentrada de BaI₂ (12M). Intentando que el tiempo de mezcla entre la disolución de la muestra y la de BaI₂ sea el mínimo posible. De esa forma se consigue evitar la formación de ácido carbónico (H₂CO₃) y su posterior desproporción en CO₂ y agua. La adición se hace por goteo, fruto de la precipitación de sulfatos y carbonatos de bario aparecerá turbidez. Se deja de añadir BaI₂ no se observa turbidez.

Finalmente se filtran las disoluciones y se analiza el sólido obtenido mediante DRX. Debido a la técnica utilizada los resultados obtenidos no son cuantitativos. Ese hecho no entorpece al estudio de viabilidad, puesto que independientemente de la naturaleza de la impureza esa actuará disminuyendo la cantidad de “sólido activo”. Sin embargo a través de la diferencia de peso entre el análisis previo y el final se puede calcular la cantidad de Na₂S que no ha reaccionado con la atmósfera.

6.2.3 – Comportamiento y ciclabilidad del sólido en atmósfera inerte

Después de demostrar que la hidratación del Na₂S en atmósfera de aire no es viable este experimento pretende estudiar la viabilidad del sólido como material termoquímico en una atmósfera inerte a presión atmosférica. El motivo de trabajar a 1 atmósfera de presión radica únicamente en la necesidad de encontrar condiciones de trabajo adecuadas para una correcta ciclabilidad del material, evitando otras condiciones de presión que podrían encarecer o hacer inviable energéticamente la construcción de un reactor a escala industrial (aunque este aspecto quede ya fuera del alcance del proyecto).

Con el fin de estudiar el comportamiento y la ciclabilidad del Na₂S en atmósfera inerte se ha trabajado con un reactor mediante el cual se buscan las condiciones óptimas para estudiar la ciclabilidad del material.

Montaje del reactor

Para el montaje del reactor que trabaja en atmósfera inerte y a una atmósfera de presión hay que tener en cuenta las siguientes condiciones:



- Circulación y control de caudal de gas inerte (en nuestro caso N₂ 99'99% puro)
- Humidificador de la atmósfera
- Control de presión parcial de agua y temperatura
- Placa calefactora

Se hace circular nitrógeno puro por un flotámetro para controlar el caudal y la reproducibilidad de los experimentos. Seguidamente el gas pasa por una trampa de gases llena de agua donde burbujea y se humidifica para posteriormente entrar en el reactor. El reactor cerrado, de un litro de volumen, está equipado con una placa calefactora, donde se coloca el soporte de la muestra, y un higrómetro, para la medida de presión parcial de agua y temperatura en el reactor. Finalmente en la salida del aire se instala otra trampa de gases para evitar la entrada de O₂ y CO₂ al interior del reactor. En la figura 6.3 se detalla esquemáticamente como es el reactor, mientras que en la figura 6.4 se muestra una fotografía de los distintos componentes del reactor.

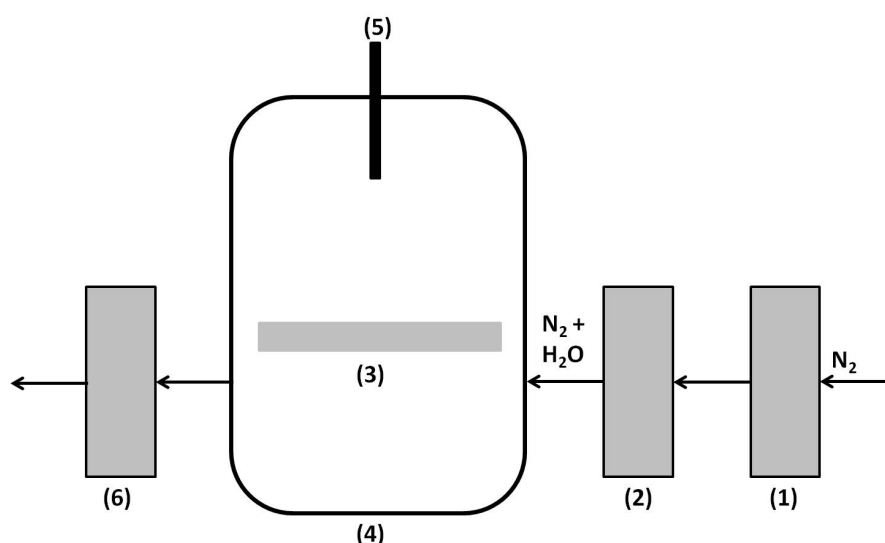


Fig. 6.3 – Esquema del reactor. Flotámetro(1), trampa de gases con agua (2), placa calefactora/soporte muestra (3), reactor de 1 litro de capacidad (4), higrómetro (5), trampa de gases (6)



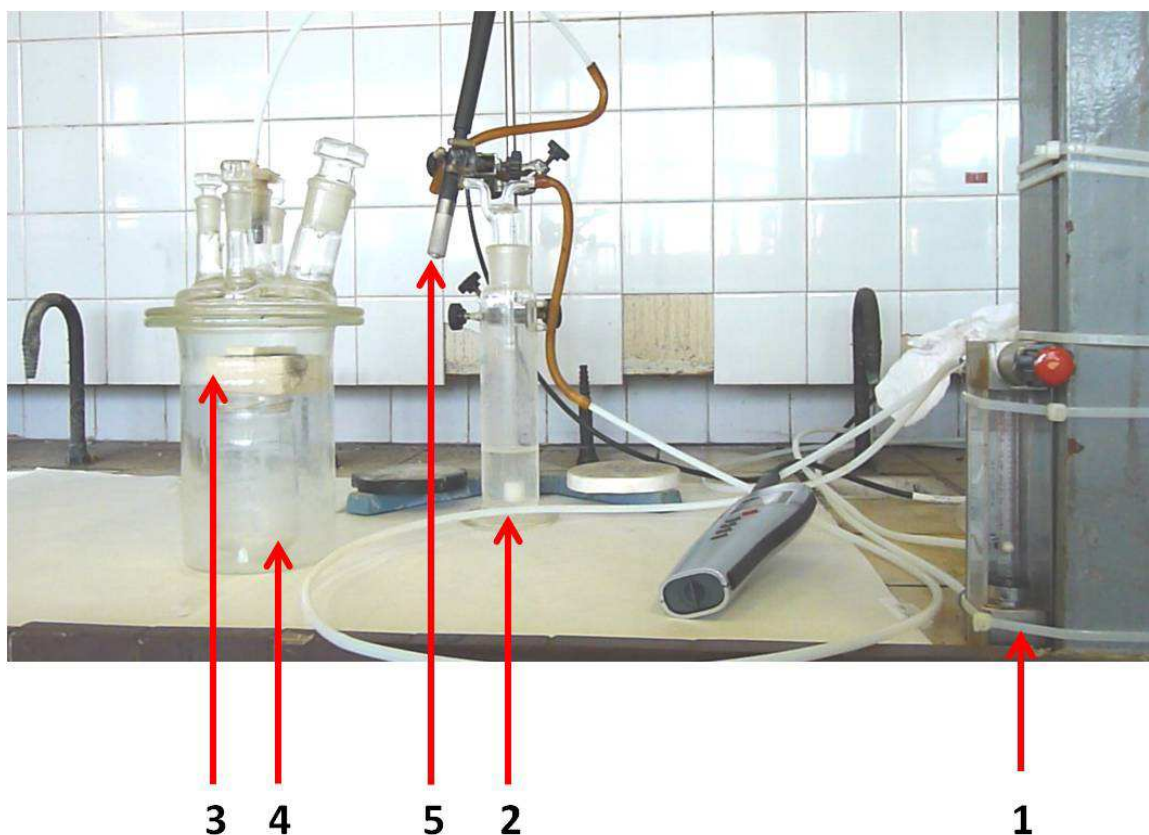


Fig 6.4 – Fotografía de los distintos componentes del reactor. Flotómetro (1), trampa de gases con agua (2), placa calefactora/soporte muestra (3), reactor de 1 litro de capacidad (4), higrómetro (5)

La placa calefactora requerida para el reactor sí debe llegar a temperaturas superiores a 90°C , sin que ello requiera una velocidad de calentamiento específica. Dicha placa se construye a partir de una resistencia de un soldador y una placa de fibra de vidrio donde se le fija la resistencia (figura 6.5). Se han medido las temperaturas a las que llega la placa calefactora, que puede llegar rápidamente a los 250°C y no sobrepasar dicha temperatura (ya que tan solo la punta del soldador puede llegar a los 450°C).





Fig 6.5 – Fotografía de la placa calefactora y el soporte de base rectangular de alumina.

Determinación de las condiciones óptimas

La primera parte del experimento consiste en determinar las condiciones óptimas para una correcta carga y descarga del Na_2S . Con la ayuda de la bibliografía consultada en apartados anteriores se encuentran los tiempos de reacción y presión parcial de agua óptima para una completa descarga del material (o con un elevado rendimiento).

Para el proceso de deshidratación del $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ hay que tener en cuenta que existen varios compuestos intermedios [24] con sus correspondientes reacciones invariantes [31] (reacciones de cambio de fase). Todas esas reacciones dan lugar a una fase líquida a temperaturas por debajo de la de ebullición del agua (tabla 5.1). Debido a que la eliminación del agua se lleva a cabo por temperatura, ese comportamiento puede complicar el proceso de carga. Como se ha comentado anteriormente ese fenómeno no favorece la hidrólisis del Na_2S pero si puede comprometer a la reactividad del Na_2S y la forma en que este vuelve a solidificar. El Na_2S puede solidificar de forma que reduzca su relación superficie volumen, afectando así a la cinética de reacción. En consecuencia se deshidrata la muestra en soportes con distinta geometría para analizar el proceso de solidificación durante la deshidratación.

Aprovechando que se evalúan distintas geometrías para los soportes también se utilizan distintos materiales. De esa forma también se puede evaluar la reactividad del Na_2S con el soporte y el tiempo que tarda en deshidratarse la muestra. Se ha escogido la alúmina



(Al_2O_3) como material de soporte por su elevada estabilidad química. Por otro el aluminio es un material con una elevada conductividad térmica y de muy bajo coste, en caso de funcionase como soporte con el Na_2S ese sería un buen candidato a la hora de construir un reactor a escala piloto.

Se utilizaran tres soportes con dos geometrías distintas y dos materiales distintos (figura 6.6):

- 1) Duraluminio fondo plano
- 2) Alúmina fondo plano
- 3) Alúmina fondo cóncavo



Fig. 6.6 – Fotografía de los tres soportes utilizados. De izquierda a derecha: duraluminio fondo plano, alúmina fondo llano, alúmina fondo cóncavo

Hacer un estudio del proceso de hidratación (o de descarga) del Na_2S permitirá determinar el tiempo y presión parcial de agua requeridos para conseguir una correcta hidratación.

Las condiciones iniciales de presión parcial de agua serán las requeridas para favorecer la hidratación del $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en función de la temperatura de trabajo. Se evita llegar a un 100% de humedad relativa, dado que el agua condensa e hidroliza la muestra. Para determinar la presión parcial de agua que permite hidratar hasta $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ se linealiza el diagrama de equilibrio de fases (p - T)(Tabla 5.2)[25]. La humedad relativa dentro del reactor se ajusta regulando el caudal de N_2 , eso conlleva un seguimiento constante de toda la reacción.



Con esos requerimientos de trabajo se mide el tiempo, junto con la temperatura y la humedad relativa, que tarda la muestra en completar la reacción. Se realizarán dos experimentos a los que se les aplicará dos ciclos de hidratación. La rutina de trabajo junto con la nomenclatura de cada análisis se muestra en la tabla 6.3.

Tabla 6.3 – Rutina de trabajo para el estudio de la hidratación del Na₂S en atmósfera inerte.

experimento	ciclo 1		ciclo 2	
	t _{hidra} (min)	Nombre análisis	t _{hidra} (min)	Nombre análisis
1	90	TGA 11	120	TGA 12
2	150	TGA 13	120	TGA 14

Para saber si se ha completado la reacción se determina la energía almacenada por TGA-DSC, si coincide con los valores teóricos validará el experimento. Paradójicamente para ello el estudio se hace mediante análisis termogravimétrico de una muestra hidratada, sin embargo al partir de la base de que el proceso es reversible la energía de hidratación debería ser igual a la de deshidratación. Distintos estudios consideran el valor de 2,540 GJ/Kg como el máximo capaz de almacenar el Na₂S [20], valor que difiere del máximo teórico.

Estudio de ciclabilidad

Para estudiar la ciclabilidad del Na₂S se llevan a cabo 7 ciclos de carga/descarga. Ese experimento se repite dos veces para obtener más datos. Como el seguimiento se hace mediante TGA al no tener disponibilidad total del instrumento se ha escogido ese número de ciclos porque permite hacer el estudio completo en una semana.

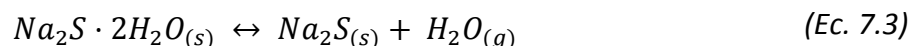
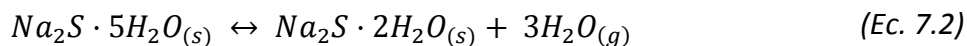
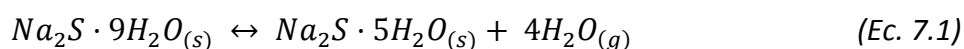
A diferencia del experimento *Hidratación del Sólido en Atmósfera de Aire*, entre ciclo y ciclo se mantendrá la muestra descargada (hidratada). Se lleva a cabo de esa forma debido a que no se ha instalado un circuito de N₂ seco, que permitiría mantener la muestra descargada y la atmósfera nunca será seca. En consecuencia y debido a que hay que extraer una pequeña muestra para cada análisis termogravimétrico la deshidratación se hará fuera del reactor.



7 - RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos en los experimentos realizados. Se ha creído oportuno dividir ese capítulo en dos bloques, el primero para justificar la utilización de un reactor que trabaje en atmósfera inerte, mientras que el segundo expone los resultados obtenidos en atmósfera inerte.

Para facilitar la lectura del capítulo se referirán a las reacciones 7.1, 7.2 y 7.3 como R1, R2 y R3 respectivamente.



7.1 - Determinación de las condiciones óptimas para hidratar el sólido

Todos los experimentos se han realizado en el departamento de *Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica* de la facultad de *Química* de la UB. Por tanto, salvo que no sea indicado, las condiciones de trabajo son de una atmosfera de presión, temperaturas entre 19 hasta 24°C y una humedad relativa desde el 25% al 48%.

7.1.1. - Hidratación de sólido en atmosfera de aire.

Los tiempos de hidratación/deshidratación del sólido se muestran en la **tala 7.1**.

Tabla 7.1- Tiempos de hidratación/deshidratación y numero de análisis del sólido

Ciclo	0	1	2	3
t deshidratación	-	16:33 hs.	29:54 hs.	17:10 hs.
t hidratación	-	2:52 hs.	4:20 hs.	7:30 hs.
Nombre análisis termogravimétrico	TGA 3	TGA 4	TGA 5	TGA 6



El análisis termogravimétrico TGA 3 corresponde al análisis de una muestra comercial cuyo estado de hidratación es 2-3, eso quiere decir que una fracción del sólido contiene 2 aguas de hidratación y la otra 5.

En la figura 7.1 se muestra el análisis termogravimétrico TGA3, debido a que a los 140 °C ya se pueden dar por finalizadas todas las reacciones se ha cortado el eje de abscisas de la figura hasta esa temperatura, de esa forma se puede evaluar mejor los resultados.

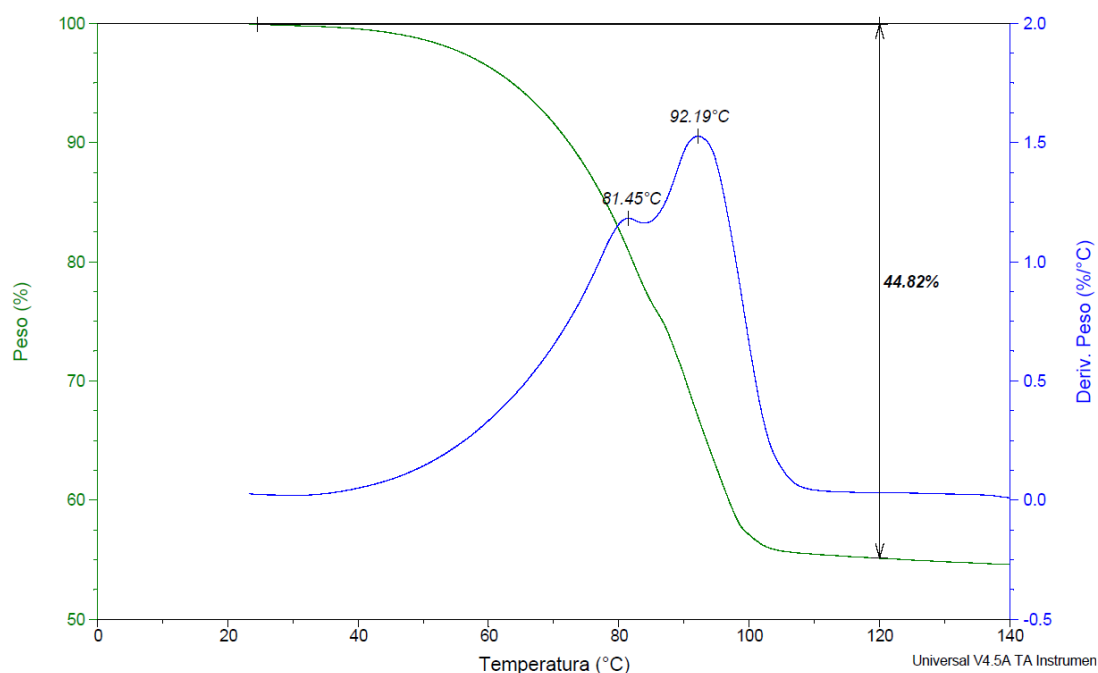


Fig. 7.1 – Análisis termogravimétrico TGA 3

En las figuras 7.2, 7.3 y 7.4 se muestran los análisis TGA 4, 5 y 6 respectivamente. Debido a que la pérdida de masa es muy pequeña se ha acotado el inicio del eje de ordenadas (donde se muestra la variación de peso %) al 86%, de esa forma se pueden comparar más fácilmente las tres figuras.



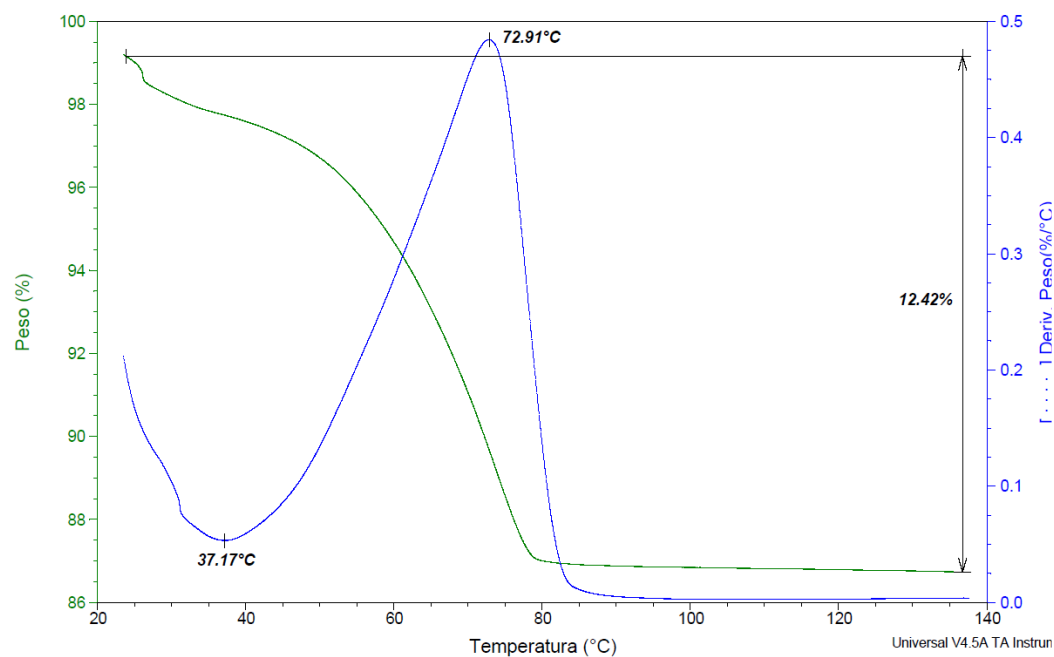


Fig. 7.2 – Análisis termogravimétrico TGA 4.

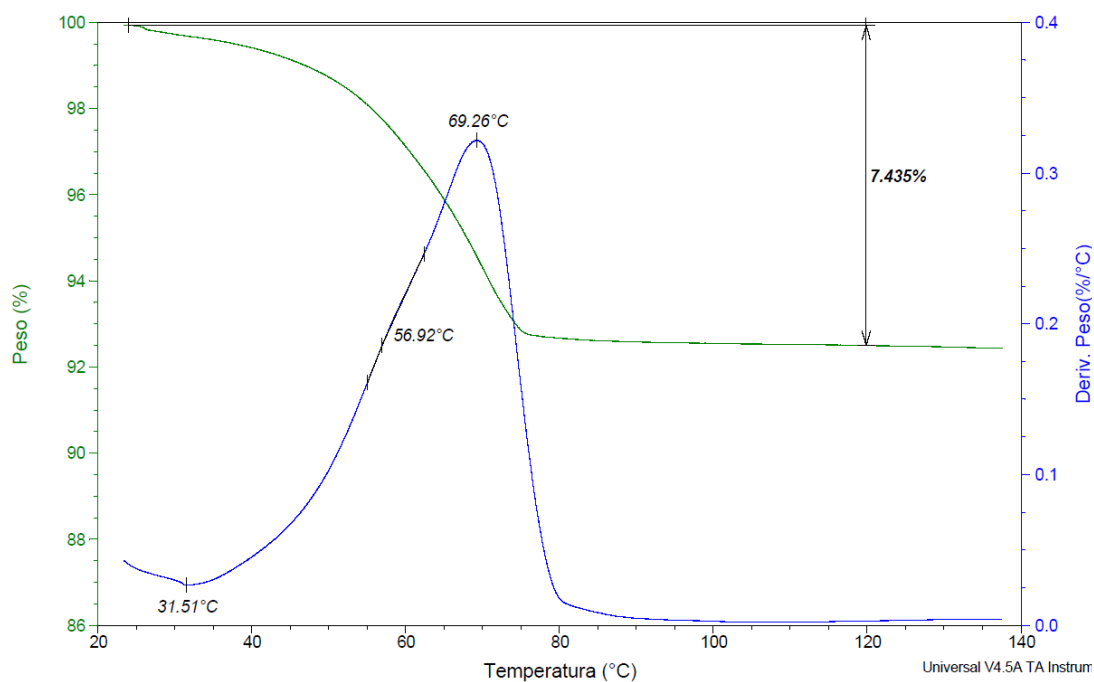


Fig. 7.3 – Análisis termogravimétrico TGA 5



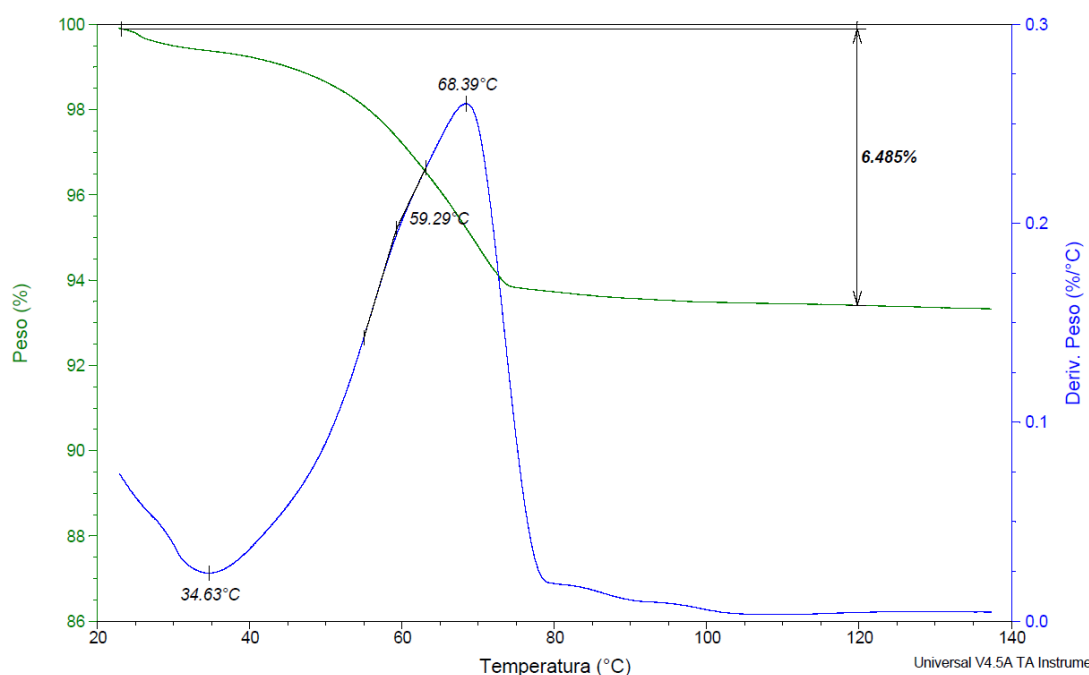


Fig. 7.4 – Análisis termogravimétrico TGA 6

Como resumen de los análisis termogravimétricos TGA3-6 se presenta la tabla 7.2. Están anotados los valores de pérdida de masa (%) y las temperaturas en las que se dan las reacciones R1, R2 y R3.

Tabla 7.2 - Temperaturas específicas de cada reacción y la cantidad porcentual de masa perdida

TGA	% perdida masa	T R1 (°C)	T R2 (°C)	T R3 (°C)
3	44,82		81,45	92,19
4	12,42	37,17	72,91	
5	7,435	31,51	56,92	69,26
6	6,579	34,63	59,29	68,39

Los análisis termogravimétricos TGA 4-6 se han llevado a cabo de 20 a 140°C a 1°C/min en una corriente de 50ml/min de N₂. Con motivo de demostrar que el sólido no reacciona más allá de los 120°C el análisis termogravimétrico TGA 3 el experimento se ha llevado a cabo hasta los 500°C. Se observa que, a partir de 120°C no hay pérdidas de masa, y que por lo tanto no hay reacción alguna.



Como cabe esperar en el análisis TGA3 solo se aprecian dos reacciones y en el rango de temperaturas de reacción asociadas a R2 y R3, y que la pérdida de masa es de 44,82% demostrándose que el material de partida corresponde a un Na₂S·3·2H₂O.

Analizando la pérdida de masa (%) de los cuatro análisis (TGA 3-6) juntos (figura 7.5) se puede afirmar que en las condiciones de trabajo las tres reacciones de hidratación no tienen una conversión total, puesto que la pérdida de masa total debería ser del 67'5%. Otro fenómeno que se aprecia es que el material pierde reactividad a lo largo de los ciclos. Si además se tiene en cuenta que los tiempos de hidratación de la muestra van en aumento, se puede corroborar que la mala reactividad corresponde a una pérdida de "sólido activo", perdiendo capacidad de almacenar calor mediante la hidratación de Na₂S. Ese fenómeno se atribuye a que el Na₂S reacciona de forma no deseada con las moléculas de O₂ y CO₂ presentes en el ambiente dando otros compuestos derivados del Na₂S.

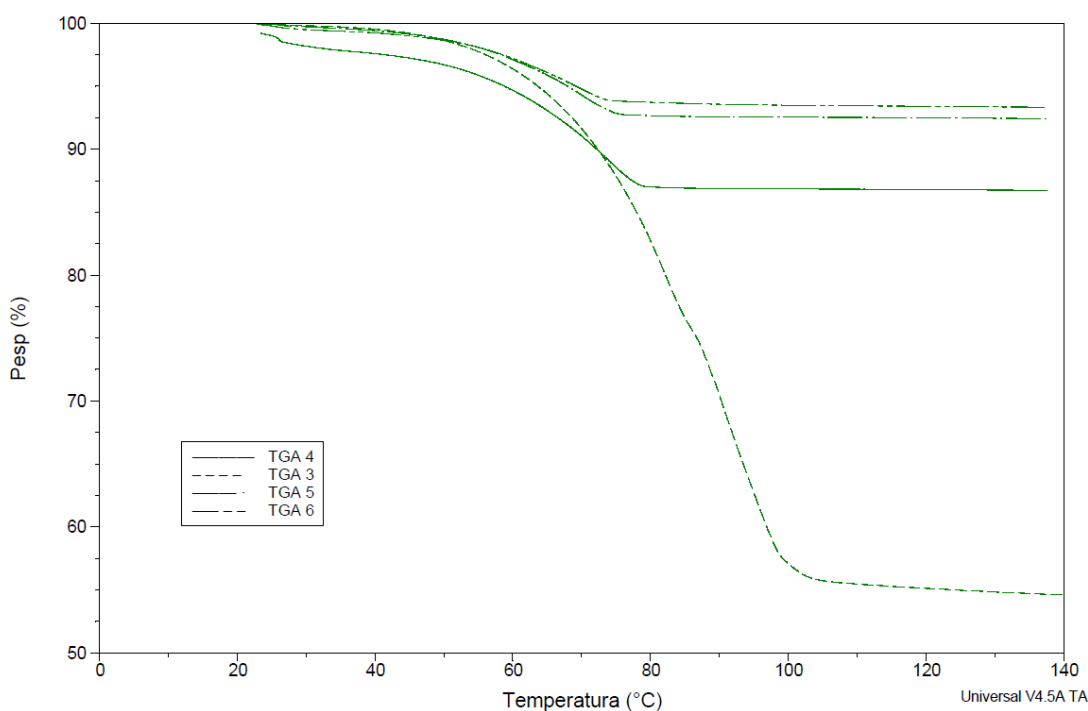


Fig 7.5 – Comparativa en pérdida de masa (%) de los cuatro análisis termogravimétricos TGA 4-6

Sin embargo, pese a que la reactividad del sólido con el agua es muy baja y decrece, salvo en el análisis TGA 3 donde la muestra es pura, aparece un fenómeno singular. A medida que se suceden los ciclos de hidratación/deshidratación en el análisis DSC las temperaturas de reacción quedan cada vez más definidas (se ven picos más definidos). Además en los análisis posteriores a cada hidratación (TGA 4-5) se puede apreciar una



temperatura (37°C-34°C) de reacción atribuible a R1, aunque por pérdida de masa sea difícil de ver. La visualización de R1 (mediante TGA-DSC) confirma que, pese a la pérdida de “sólido activo”, existe una fracción de la muestra que contiene de Na₂S·9H₂O, y que por lo tanto, parte de la muestra ha conseguido llegar a una conversión total de R1. Al no variar mucho, entre los distintos análisis, la pérdida de masa (%) en las temperaturas propias a R1 se puede suponer que para que la conversión total de la reacción hace falta mayor humedad relativa en el ambiente.

De los resultados obtenidos ninguna temperatura de reacción es igual a los valores teóricos comentados anteriormente (tabla 5.1). En el caso del análisis TGA 3 podría justificarse por la velocidad en que se ha llevado a cabo el experimento, si se hiciese más lento (p.e. 0,4°C/min) los valores podrían ser más concordantes. Las diferencias de temperaturas en los análisis TGA 4-6 (respecto a los valores teóricos) se pueden justificar por la pérdida de sólido activo. En los análisis termogravimétricos realizados se observa, que, pese a que a medida que se suceden los ciclos las temperaturas de las reacciones de hidratación/deshidratación se ven más claras pero van descendiendo progresivamente. Ese fenómeno podría venir dado por reacción del Na₂S con el O₂ y CO₂ de la atmósfera de aire. Ello podría afectar a la estabilidad de las aguas coordinadas con el Na₂S que podría variar y por lo tanto podría verse reflejado en una disminución de las temperaturas de reacción R1, R2 y R3.

Los resultados de los análisis termogravimétricos TGA 3-6 se pueden resumir en tres fenómenos: elevada pérdida de reactividad del material, poca diferenciación de las tres reacciones y una mala hidratación del sólido hasta las 9 aguas. Todos esos fenómenos se pueden justificar por las condiciones de trabajo, pero pueden venir dadas por una baja reactividad del sólido con el agua ambiental o por una elevada reactividad del sólido con el O₂ y el CO₂ presente en la atmósfera.

7.1.2 - Carbonatación del sólido en atmósfera de aire

Para ese experimento se han llevado a cabo 3 ciclos completos y una última deshidratación que forma parte del 4to ciclo.

Los tiempos en que el sólido ha estado hidratándose y deshidratándose se muestran en la tabla 7.3.



Tabla 7.3 – Tiempos de hidratación/deshidratación de la muestra

Ciclo	1	2	3	4
t estufa	21:35 hs.	22:00 hs.	18:00 hs.	15:20 hs
t hidratación	2:40 hs.	5:34 hs.	7:34 hs.	

Para cada ciclo se han realizado una pesada de la muestra anhidra y otra de la muestra después de ser hidratada, tal como se muestra en la tabla 7.4. También se muestra el % de impurezas que se han separado, para su posterior estudio por DRX, del ciclo 0 (antes de empezar el experimento) y después de la deshidratar la muestra por cuarta vez.

Tabla 7.4 – Pesadas de la muestra en los distintos ciclos.

Ciclo	0	1	2	3	4
P anhidra (g)		9,592	10,034	11,032	12,166
P hidratada (g)		10,187	11,664	13,161	
% P precipitado	1,453				29,831

El análisis del difractograma (figura 7.6 y 7.7) de DRX de las impurezas filtradas permite asignar las señales más intensas a las especies cristalinas más abundantes de la muestra. Los compuestos mayoritarios encontrados para el inicio del experimento (ciclo 0) y para el final del experimento que se muestran en las tablas 7.5 y 7.6 respectivamente.



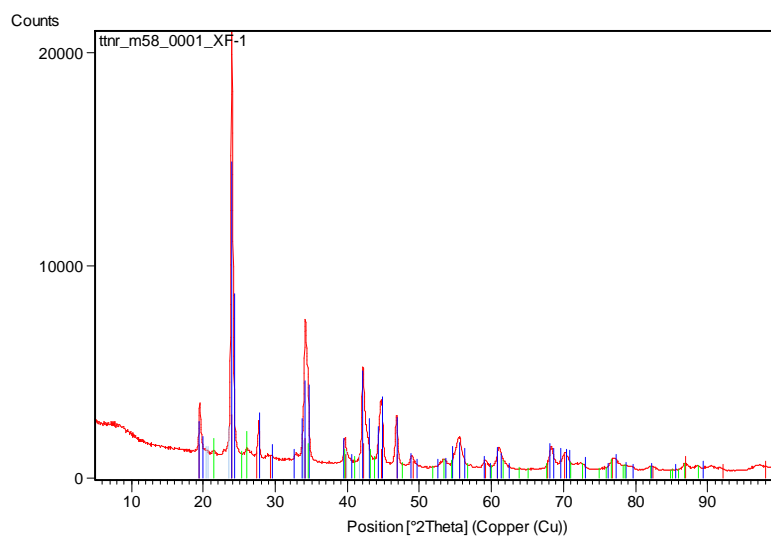


Fig. 7.6 – Difractograma de la muestra correspondiente al ciclo 0, los resultados se muestran en la **tabla 7.5**.

Tabla 7.5 – Resultados del estudio por DRX analizados con el programa X-Pert High Score Plus de la muestra antes de empezar el experimento (ciclo 0).

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Scale Factor	Chemical Formula
*	00-001-0506	49	Barium Carbon Oxide	0,835	Ba C O3
*	00-005-0378	58	Witherite, syn	0,741	Ba C O3
*	01-074-1626	13	Barium Carbonate	0,049	Ba C O3



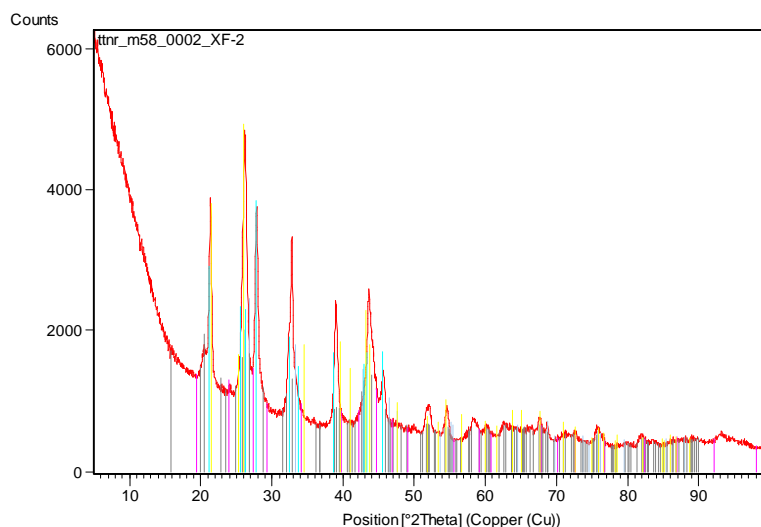


Fig. 7.7 – Difractograma de la muestra correspondiente al ciclo 0, los resultados se muestran en la **tabla 7.6**.

Tabla 7.6 - Resultados del estudio por DRX analizados con el programa X-Pert High Score Plus de la muestra al final del experimento (ciclo 4).

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Scale Factor	Chemical Formula
*	01-083-1718	17	Barite	0,311	Ba S O4
*	00-033-0179	40	Barium Sulfite	0,876	Ba S O3
*	00-001-0506	2	Barium Carbon Oxide	0,305	Ba C O3
*	01-074-1626	22	Barium Carbonate	0,788	Ba C O3

Con los resultados obtenidos en las distintas pesadas de la muestra se puede decir claramente que el material reacciona con la atmosfera de aire dando lugar a otros productos. Ese fenómeno se corrobora al determinar el aumento de masa de la muestra cuando se encuentra en condiciones anhidras. Sin embargo el porcentaje en masa de impurezas separadas no justifica la baja reactividad del sólido observada el experimento *Hidratación del Sólido en Atmosfera de Aire*.

Por otro lado el difractograma corrobora que el sulfuro de sodio reacciona con el O₂ y con el CO₂ atmosférico para dar distintas especies sulfatadas y carbonatas. Esa información



más allá de confirmar la reactividad del Na_2S con las distintas moléculas de gas que se encuentran en la atmosfera, descarta la utilización de una atmósfera con CO_2 o O_2 . La atmosfera a utilizar debe ser libre de ambos gases y por lo tanto condiciona a la utilización del N_2 para el uso en el reactor.

Con los resultados obtenidos en los dos experimentos realizados se intenta buscar un factor común que relacione la mala ciclabilidad del sólido con las condiciones de trabajo. Se ha comparado el aumento de masa observado en el experimento y la pérdida de masa de sólido “activo” observada en el experimento anterior en función del tiempo.

Al representar la diferencia de masa anhidra de la muestra (%) lo que se hace es representar de forma porcentual la cantidad de muestra perdida por reacción con el O_2 y el CO_2 de la atmósfera. Esa masa (%) contaminada puede ser considerada como “sólido no activo”. Por otra esa cantidad de “sólido no activo” se puede comparar con la cantidad de masa de muestra (%) que no ha reaccionado en el experimento anterior (haciendo la diferencia del % de masa reaccionada con el % teórico en caso de una conversión total). Los resultados se muestran en la figura 7.8, junto con las tablas 7.7 (a y b).



Tabla 7.7 a – Resultados obtenidos en el experimento 6.1.2. M_{H_2O} es la masa de agua absorbida por el Na₂S, calculada mediante la diferencia entre $M_{hidratada}$ y $M_{anhidra}$. El % impureza se ha calculado a partir de la primera pesada de muestra anhidra (ciclo 1) salvo la del ciclo 0 que se ha calculado a partir de las impurezas precipitadas.

Experimento 6.1.2					
Ciclo	$M_{anhidra}$ (g)	$M_{hidratada}$ (g)	M_{H_2O} (g)	% impureza	t (hs)
0				1,5	0
1	9,592	10,187	0,595		24,25
2	10,034	11,664	1,630	4,4	51,75
3	11,032	13,161	2,129	15,9	77,25
4	12,166			31,3	92,55

Tabla 7.7 b – Resultados obtenidos en el experimento 6.1.1. % reaccionado corresponde a la cantidad al % de masa perdida en cada uno de los ciclos del experimento 6.1.1, mientras que % no reaccionado corresponde a la diferencia con el valor teórico del 67,5%.

Experimento 6.1.1			
Ciclo	t (hs)	% reaccionado	% no reaccionado
1	19,30	12,4	55,1
2	53,55	7,5	60,0
3	75,30	6,6	61,0

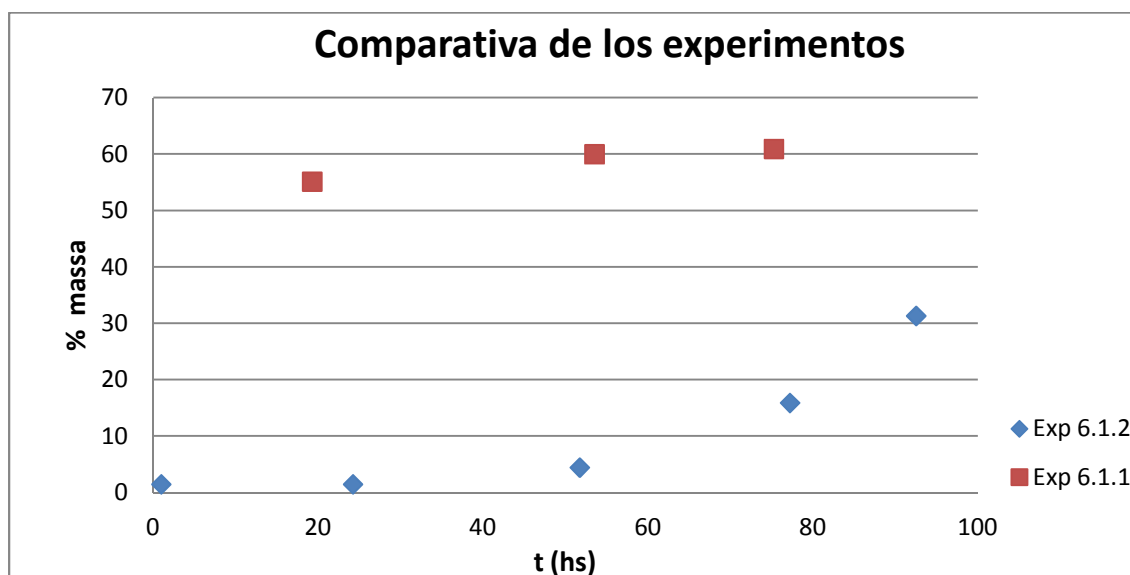


Figura 7.8 - Comparativa entre los experimentos 6.1.1 (Hidratación del Sólido en Atmósfera de Aire) y 6.1.2 (Carbonatación del Sólido en Atmósfera de Aire), en la que se muestra la variación de la masa en % en función del tiempo.



Puesto que los pesos moleculares de las impurezas son distintos al del Na_2S los resultados mostrados en las tablas 6.7 (a y b) y la figura 7.8 son cualitativos. Además la comparativa entre los dos experimentos no corresponde a una comparativa de un mismo parámetro. Lo que se está comparando en la figura 7.8 es el porcentaje en masa que no se ha hidratado (pero que teóricamente podría hacerlo) del experimento “Hidratación del Sólido en Atmósfera de Aire” con el % de masa que se ha contaminado, y que por lo tanto, no puede reaccionar con el agua de la forma deseada. No se está comparando directamente la reactividad del agua con el Na_2S , en esas condiciones de trabajo, sino la capacidad que tiene para reaccionar con el medio. De esa forma se pretende discernir la cuestión planteada en el apartado anterior; si la mala ciclabilidad en atmósfera de aire observada en el experimento anterior viene dada por una mala reactividad del sólido con el agua de la atmósfera o por una elevada reactividad del sólido con el CO_2 y el O_2 atmosféricos.

Mediante esa comparativa queda claramente demostrado que, aparte de la contaminación de la muestra existe un problema de cinética de hidratación. Eso se explica por la gran diferencia entre el porcentaje de masa no reaccionado y la cantidad de muestra contaminada (% de masa) para un mismo punto en el tiempo. En el caso de que los puntos representados en la figura 7.8 mostrasen una divergencia constante entre los dos experimentos, se podría suponer que existe una estrecha relación entre la contaminación y la facilidad del sólido por hidratarse, pero no es así. La tendencia observada es que el % de masa contaminada aumenta de forma más rápida que el aumento de masa no reaccionada. Se determina que el Na_2S es más reactivo con el O_2 y CO_2 presentes en la atmósfera que con el agua también presente en la atmósfera.

Sin embargo la gran diferencia entre masa contaminada y masa no reaccionada da a entender que el agua presente en el ambiente no es suficiente para completar la conversión. Por ello se justifica hacer un estudio de hidratación del sólido en otras condiciones de trabajo, con mayor humedad y sin CO_2 ni O_2 .



7.2 – Experimentos de almacenamiento termoquímico

En el presente capítulo se discuten los resultados obtenidos en los experimentos de comportamiento y ciclabilidad del sólido en atmósfera inerte. El capítulo se encuentra subdividido en 3 apartados. Se discuten los fenómenos observados durante la carga del material, la descarga y la ciclabilidad del material.

Todos los datos referentes a presiones parciales de agua, tiempos de hidratación y temperaturas se encuentran en el Anexo 1.

7.2.1 – Carga del material

A la hora de hacer el estudio del comportamiento del Na₂S durante su deshidratación se han utilizado muestras de unos 2,5 gramos de muestra hidratada (obtenida en los estudios de hidratación). Con el fin de obtener una mayor relación superficie/volumen la muestra ha sido molturada y esparcida de forma homogénea en todo el soporte previamente a su hidratación.

Como cabía esperar al deshidratar aplicando calor el Na₂S hidratado este funde. El líquido que se observa es de color amarillo propio del Na₂S anhidro (a diferencia del blanco del sólido hidratado). Por lo tanto para determinar cuándo termina el proceso debe verse como funde y se vuelve a solidificar la muestra.

Para el soporte de fondo cóncavo se observa que al solidificar el sólido tiende a formar una única partícula esférica debido a la tensión superficial del líquido junto con la geometría del soporte. Por consiguiente, a raíz de la solidificación la muestra pierde la porosidad conseguida con la molturación. Ese fenómeno complica mucho el proceso de rehidratación ya que al encontrarse en forma esférica, no porosa y en una sola partícula la difusión del agua hacia el interior es muy complicada.

Para el soporte de duraluminio con el fondo plano los resultados han sido muy desalentadores. Debido a la temperatura y a la presencia de sulfuros se ha producido una reacción muy energética con el soporte. El sólido resultante presenta una textura espumosa de color negro con un fuerte olor a azufre. El producto no se ha analizado



debido a que es un material distinto al Na₂S. Cabe pensar que la reacción es del tipo redox, donde se forman distintos sulfuros de aluminio y se libera hidrógeno.

Para el soporte de fondo plano los resultados obtenidos han sido buenos. La muestra queda homogéneamente depositada en el fondo.

En el estudio del comportamiento del material durante su deshidratación en función del soporte confirma que el mejor material es la alúmina con una geometría de fondo plano.

7.2.2 - Descarga del material

Para determinar la presión parcial de agua en el ambiente se ha utilizado un higrómetro que mide la humedad relativa en el ambiente y la temperatura. Para calcular la presión parcial se hace la siguiente conversión (ec. 7.4):

$$P_{H_2O}(bar) = \frac{\%_{hum} \cdot P_{vap,H_2O}}{760} \quad (Ec. 7.4)$$

Donde P_{H_2O} es la presión de agua en bares, $\%_{hum}$ es la humedad relativa y P_{vap,H_2O} es la presión de vapor del agua (en mm. de Hg). La presión de vapor del agua es función de la temperatura, para el experimento se ha utilizado la tabla del manual [32].

Para saber cuál es la presión parcial de agua que permite hidratar la muestra hasta Na₂S·9H₂O sin hidrolizar se ha utilizado la ecuación 7.5, obtenida a partir de los resultados de las referencias consultadas [20, 25].

$$P_{H_2O,crit} (mbar) = 0,033 \cdot T + 0,21 \quad (Ec. 7.5)$$

Donde $P_{H_2O,crit}$ es la presión parcial "crítica" de agua por debajo de la cual no se favorece la reacción R1 y T es la temperatura en K. El límite de presión parcial de agua se encuentra cuando se obtiene una humedad relativa del 100%, momento en el que el agua ambiental condensa e hidroliza la muestra.

Para estudiar cuanto tiempo dura la reacción se han llevado a cabo dos series experimentales con dos ciclos de carga y descarga cada uno y distintos tiempos de hidratación como se muestra en la tabla 7.8.



Tabla 7.8 - Tiempos de hidratación de cada ciclo de los distintos experimentos de estudio de hidratación del Na₂S en atmósfera inerte.

experimento	ciclo 1		ciclo 2	
	t _{hidra} (min)	Nombre análisis	t _{hidra} (min)	Nombre análisis
1	93	TGA 11	123	TGA 12
2	144	TGA 13	124	TGA 14

Las condiciones en las que se ha desarrollado el primer ciclo del primer experimento (TGA 11) se muestran en la tabla 7.9. En ella se muestran las temperaturas y humedades relativas medidas mediante el higrómetro en función del tiempo. También se muestran la P_{H_2O} y $P_{H_2O,crit}$.

Tabla 7.9 – Resultados experimentales de la primera hidratación del primer experimento.

t (min)	T (°C)	%hum	P _{vap}	P _{H₂O} (mbar)	P _{H₂O,crit} (mbar)
0	20,5	47,9	18,085	11,4	7,6
3	20,9	58,7	18,536	14,3	7,8
6	20,9	61,8	18,536	15,1	7,8
9	20,9	61,5	18,536	15,0	7,8
15	21,0	67,2	18,650	16,5	7,9
18	21,0	69,2	18,650	17,0	7,9
21	21,1	71,1	18,765	17,6	7,9
24	21,1	72,3	18,765	17,9	7,9
47	21,1	73,4	18,765	18,1	7,9
57	21,1	78,9	18,765	19,5	7,9
70	21,1	80,4	18,765	19,9	7,9
80	21,1	80,8	18,765	20,0	7,9
90	21,1	79,9	18,765	19,7	7,9
90	21,1	79,8	18,765	19,7	7,9
93	21,1	80,1	18,765	19,8	7,9

Como se puede ver en la tabla 7.9 las condiciones de trabajo han sido óptimas para una correcta hidratación. En todos los momentos del experimento en el reactor ha habido una presión parcial de agua suficiente para que se diese R1. La humedad relativa no ha llegado al 100%.



El análisis termogravimétrico realizado para saber si la hidratación ha terminado (TGA11) se muestra en la figura 7.9.

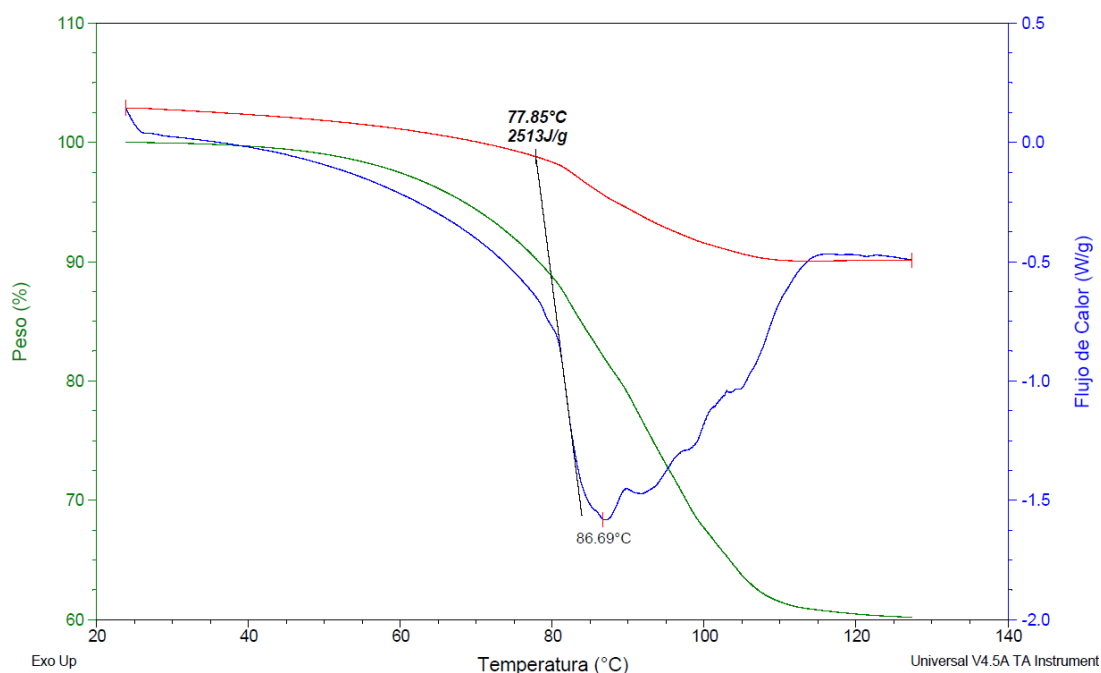


Fig. 7.9 – Pérdida de peso (verde) y flujo de calor (azul) en función de la temperatura del análisis termogravimétrico TGA 11.

En la figura 7.9 a diferencia de los experimentos anteriores se puede apreciar una gran pérdida de masa, próxima al 40%. Ese valor es atribuible a una conversión casi total de las reacción R2 y R3 (el valor teórico sería de un 53% sumando la pérdida de masa en las 2 reacciones). El valor de energía que se requiere para el proceso es de 2513 J/g. La energía almacenada puede darse como buena, según la bibliografía consultada [25]. Sin embargo se considera que al no verse indicios claros de que se haya producido R1, se llega a la conclusión que debe repetirse el experimento aumentando su duración en una hora más. De esa forma se evaluará también la capacidad que tiene el sólido para hidratarse hasta 9 moléculas de H₂O.

Puesto que el criterio utilizado para determinar cuándo termina la reacción es energético, y este se ha cumplido tal como se ve el análisis TGA 11, se realiza un segundo experimento con una muestra nueva con la finalidad de conseguir una mayor hidratación del Na₂S. En ese caso la duración del experimento será de 144min. En la tabla 7.10 se muestran las temperaturas y humedades relativas medidas en función del tiempo. También se muestran la P_{H2O} y P_{H2Ocrit}.



Tabla 7.10 – Resultados experimentales de la primera hidratación.

t (min)	T (°C)	%hum	P _{vap}	P _{H₂O} (mbar)	P _{H₂Oteor} (mbar)
0	19,2	29,1	16,685	6,4	6,9
2	19,2	41,3	16,685	9,1	6,9
4	19,2	47,2	16,685	10,4	6,9
8	19,3	51,3	16,789	11,3	6,9
10	19,4	55	16,894	12,2	7,0
38	20,5	63	18,085	15,0	7,6
50	20,7	64,8	18,309	15,6	7,7
60	21,1	65,7	18,765	16,2	7,9
75	21,2	66,9	18,880	16,6	8,0
90	20,8	69,4	18,422	16,8	7,8
101	20,8	71,1	18,422	17,2	7,8
120	21	72,9	18,650	17,9	7,9
136	21,7	73,7	19,468	18,9	8,3
144	22,3	73,6	20,193	19,6	8,7

Como se puede ver en la tabla 7.10 en todos los momentos del experimento en el reactor ha habido una presión parcial de agua suficiente para que se diese R1. La humedad relativa no ha llegado al 100%. Otro dato destacable es que en los primeros 38 minutos la temperatura sube más de un grado, sin embargo como el reactor no funciona de forma adiabática ese aumento de temperatura no se puede atribuir directamente al calor liberado por la reacción.

El análisis termogravimétrico realizado para saber si la hidratación ha terminado (TGA 13) se muestra en la figura 7.10.



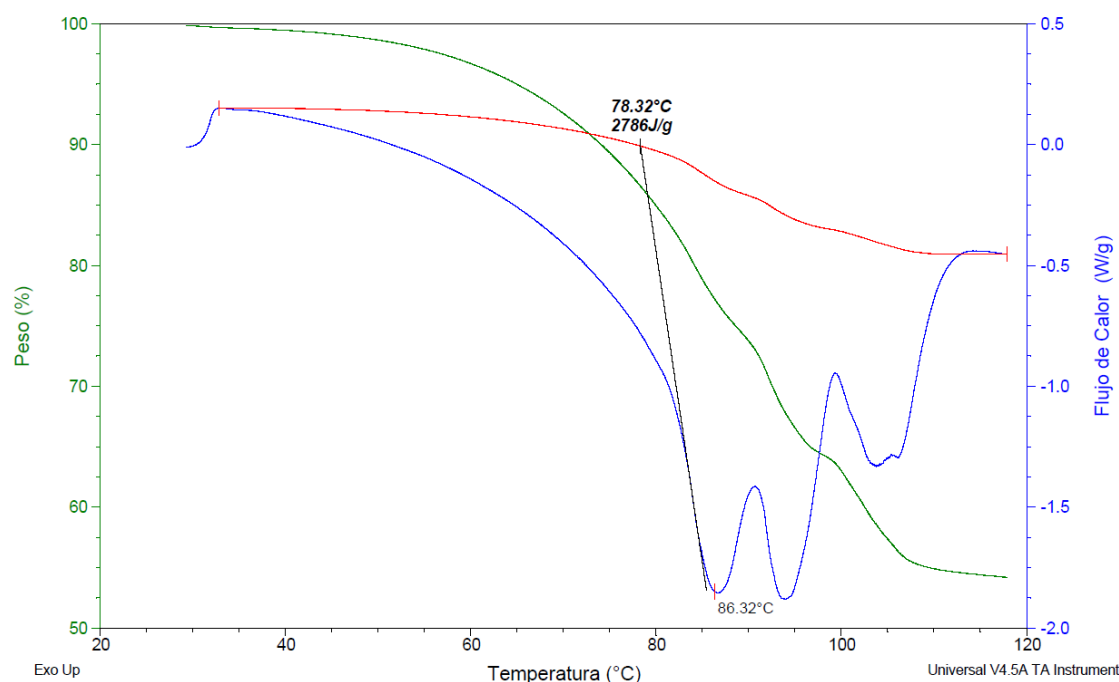


Fig. 7.10 – Análisis termogravimétrico TGA 13. Muestra de pérdida de peso y flujo de calor.

En la figura 7.10 se observa que ha habido una pérdida de masa de aproximadamente el 45%, un resultado parecido al anterior. Sin embargo al observar la curva referente al flujo de calor se ven claramente tres picos que corresponden a tres reacciones. Si a esa observación se le añade que la energía almacenada es de 2786 J/g ($2786 \cdot 10^3$ J/Kg) se puede considerar el resultado como bueno, según los criterios estipulados.

Sin embargo si se compara la pérdida de peso observada junto con los valores de energía almacenada consultada en la bibliografía [20] y se comparan con los valores teóricos de pérdida de peso y los valores teóricos de entalpía de reacción (por gramo de Na₂S) [25] se puede decir que la conversión de R1, R2 y R3 no es total. Los valores energéticos obtenidos más bien coinciden con los de una conversión casi total de R2 y R3, sin embargo se observan tres reacciones (mediante el análisis de flujo de calor). Se considera que la hidratación del Na₂S·9H₂O mediante moléculas de agua en forma vapor implica tiempos de reacción muy elevados, o que no se pueden llevar a cabo.

Dado que para algunas aplicaciones industriales el tiempo de descarga es importante que sea corto el objetivo del proyecto no es el de obtener Na₂S·9H₂O puro, sino estudiar la viabilidad del Na₂S como material de almacenamiento termoquímico. Además distintos autores [20] consideran 2540 J/g de Na₂S como una de las densidades energéticas más



elevadas que se puede encontrar en materiales termoquímicos. Por tanto se considera que el objetivo de este experimento se ha cumplido, y que en ese caso no haber obtenido el máximo teórico de energía almacenada no está regido con la viabilidad del sólido.

Otro aspecto a comentar que ratifica las condiciones de trabajo para una correcta hidratación es la temperatura a la que se dan las reacciones. En comparación con los resultados del experimento *hidratación del sólido en atmósfera de aire* las temperaturas de reacción son más elevadas (superiores a 86 °C) superando en más de 10 °C los 72,9 °C obtenidos en el análisis TGA 4. Sin embargo se ha utilizado la misma velocidad de calentamiento para todos los análisis termogravimétricos (1°C/min). Ese dato se podría tomar como indicativo de que en las condiciones de trabajo el Na₂S solo reacciona con moléculas de H₂O.

El segundo ciclo de hidratación para las muestras del experimento 1 (figura 7.11 TGA 12) y el experimento 2 (figura 7.12 TGA 14) muestra que la temperatura a la que se dan las reacciones no disminuye de forma tan sustancial como en el experimento *hidratación del sólido en atmósfera de aire*. Se observa un aumento de de la temperatura de reacción, de valores superiores a 86°C a valores superiores a 88 °C en el segundo ciclo.

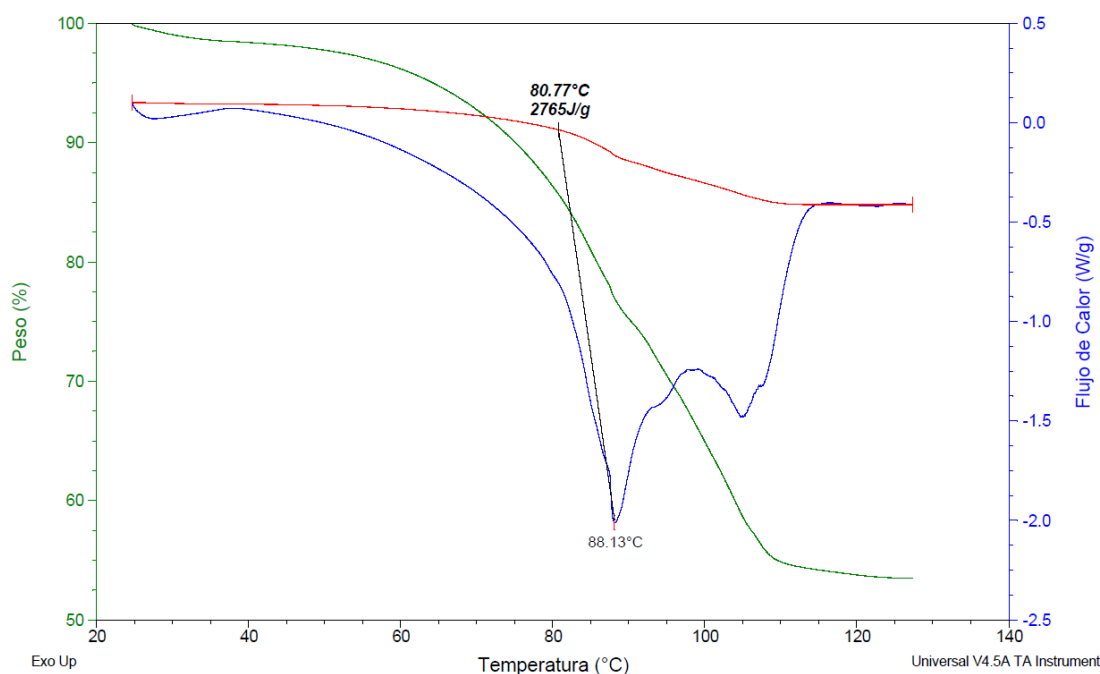


Fig. 7.11 – Análisis termogravimétrico TGA 12 correspondiente al segundo ciclo de hidratación del primer experimento.



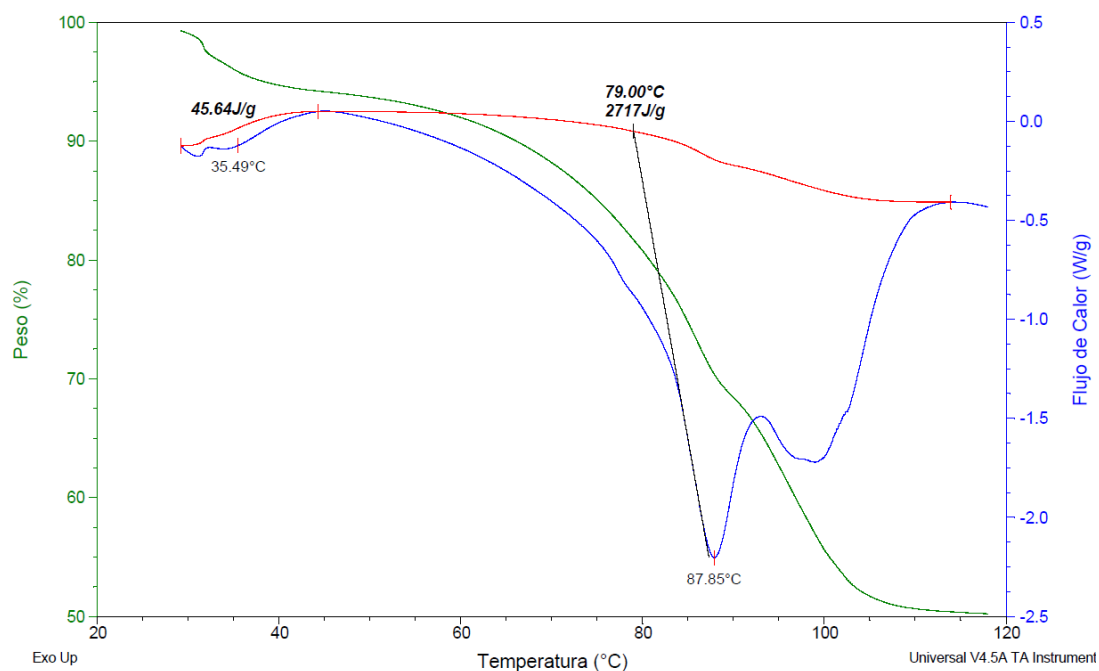


Fig. 7.12 – Análisis termogravimétrico TGA 14 correspondiente al segundo ciclo de hidratación del primer experimento.

En ambos análisis se observa un pico de reacción por debajo de 40°C que es propio de R1, ese fenómeno se comenta en el siguiente apartado.

En ambos casos la energía almacenada por el sólido está por encima de los 2700 J/g en consecuencia se puede determinar que para un tiempo de 2 horas la reacción hidratación se completa según los criterios establecidos.

7.2.3-Estudio de ciclabilidad

Una vez se ha demostrado que el sólido puede almacenar una gran cantidad de energía por medio de su deshidratación/hidratación en atmósfera inerte el siguiente paso es evaluar su ciclabilidad. En ese apartado se evalúa el comportamiento del sólido a lo largo de distintos ciclos de hidratación deshidratación.

Para realizar el estudio se aprovechan los resultados experimentales del experimento 1 y 2 (puesto que se les ha aplicado dos ciclos de hidratación) y se realizan 2 experimentos los cuales se les aplica 7 ciclos de hidratación. En la tabla 7.11 se muestran los distintos análisis termogravimétricos realizados en función del experimento y el ciclo.

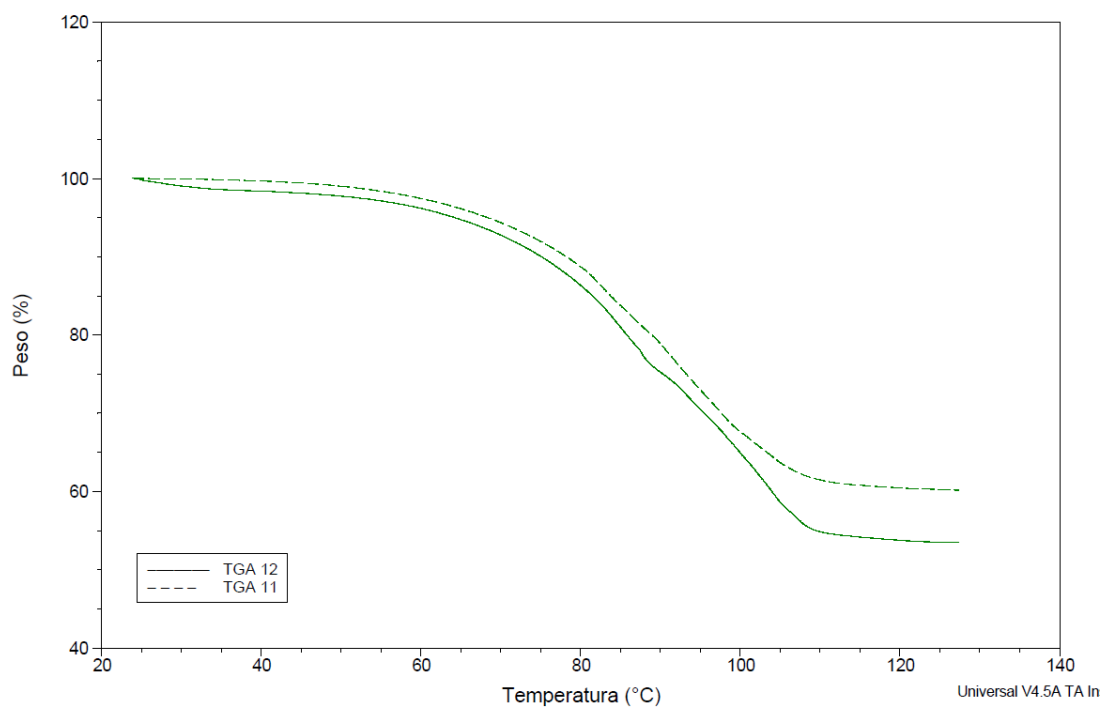


Tabla 7.11 –Análisis termogravimétricos realizados para el estudio de ciclabilidad del sólido.

Ciclo	1	2	3	4	5	6	7
Exp. 1	TGA 11	TGA 12					
Exp. 2	TGA 13	TGA 14					
Exp. 3		TGA 16	TGA 17		TGA 18		TGA 19
Exp. 4	TGA 20			TGA 22		TGA 23	TGA 24

Las condiciones de trabajo de los distintos experimentos y su duración se encuentran en los anexos. Sin embargo cabe decir que en todos los casos se han mantenido las condiciones de trabajo comentadas en el apartado 7.2.2.

Todas las muestras utilizadas para el análisis termogravimétrico tienen una masa de 20mg, lo que permite que los resultados se puedan comparar. En las figuras 7.13-7.16 se muestran los análisis termogravimétricos de los experimentos 1-4 respectivamente.

**Fig. 7.13**– Análisis termogravimétrico del experimento 1.

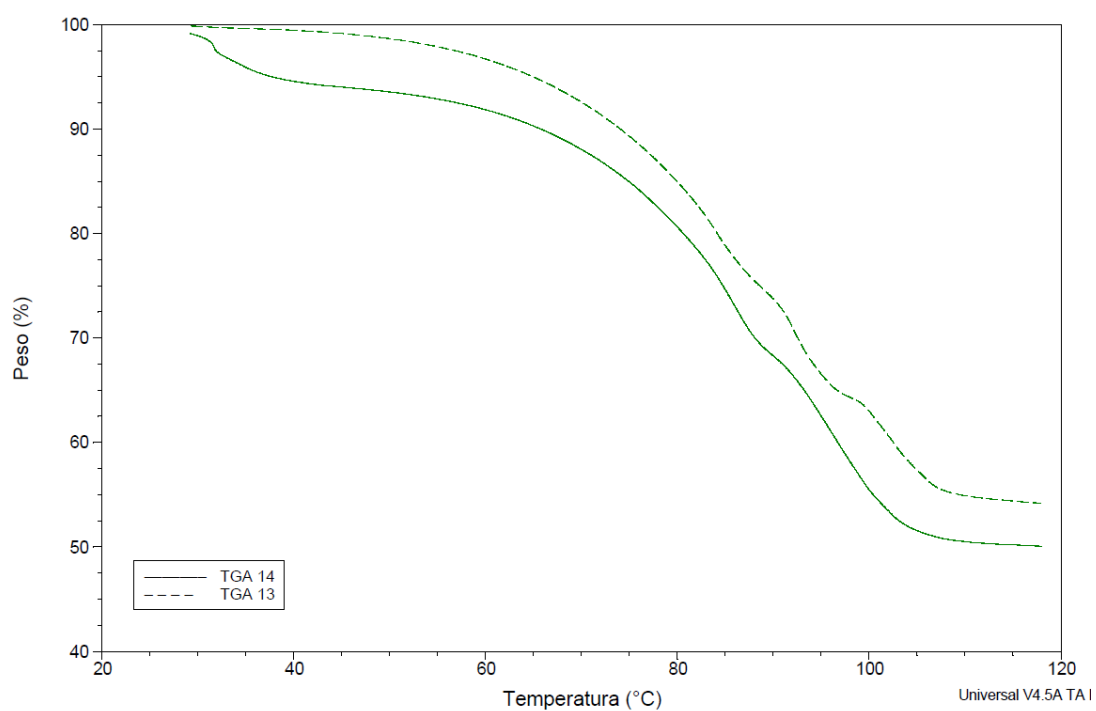


Fig. 7.14 – Análisis termogravimétrico del experimento 2.



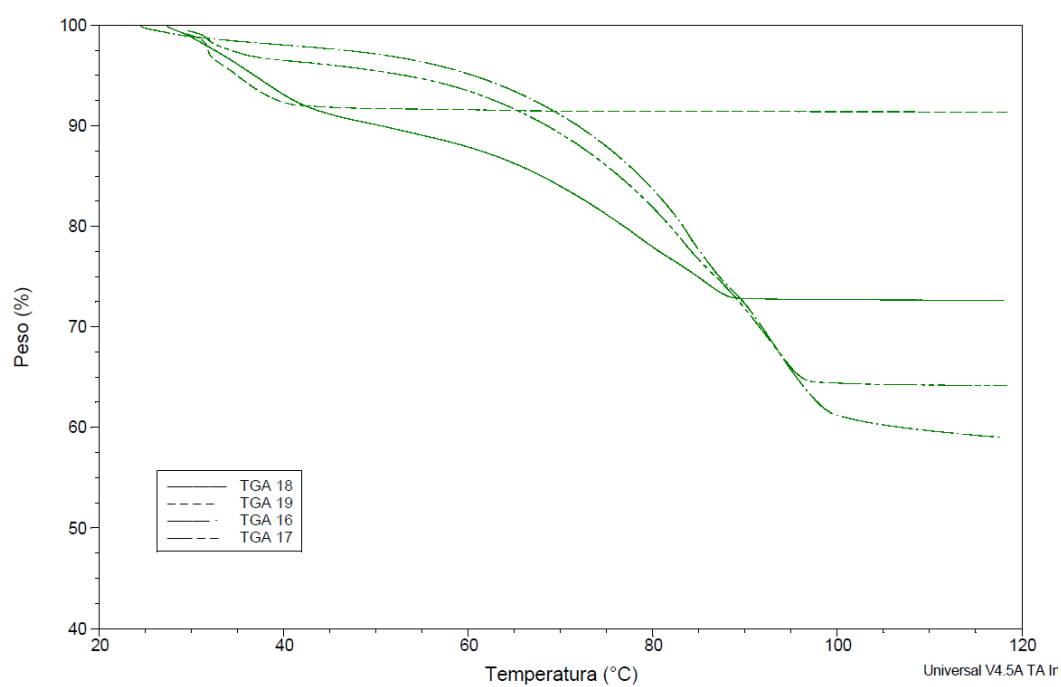


Fig. 7.15 – Análisis termogravimétrico del experimento 3.

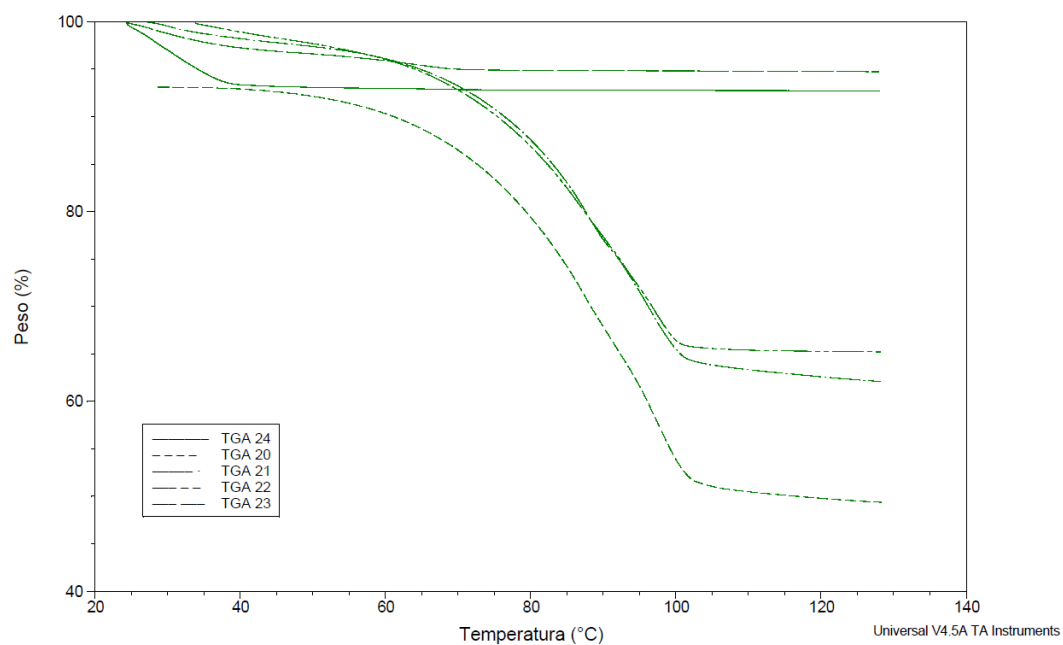


Fig. 7.16 – Análisis termogravimétrico del experimento 4.



En los Experimentos 1 y 2 se demuestra que el Na_2S puede ciclarse hasta 2 veces sin perder su capacidad de reaccionar con el agua (y almacenar energía). Incluso en ambos casos en el segundo ciclo se aprecia una mayor pérdida de masa (%), y ello hasta conlleva un pequeño aumento de energía de reacción. El caso más sorprendente de los dos es el observado en el experimento 2 (figra 7.14) que, pese a reducir el tiempo de hidratación de la muestra, la energía almacenada ha sido mayor en el segundo ciclo. Queda confirmado que el sólido puede hidratarse hasta dos veces sin perder la capacidad de almacenar energía térmica mediante hidratación

Los resultados observados en los experimentos 3 y 4 muestran claramente que con el sistema utilizado la ciclabilidad del sólido no es viable. Sin embargo se cree que son varios los motivos que lo ocasionan. La contaminación de la muestra en el proceso de deshidratación es un motivo que puede justificar en gran medida el comportamiento del sólido hasta el quinto ciclo. Ello no basta para justificar el comportamiento de los dos últimos ciclos. Se cree que el material podría experimentar una pérdida de cristalinidad debido al número de ciclos de carga y descarga que impedirían que las moléculas de H_2O se coordinasen con el Na_2S .

La necesidad de extraer pequeñas muestras de sólido a lo largo de los ciclos para hacerle un análisis termogravimétrico y la necesidad de deshidratar el sólido fuera del reactor (ya que no existe un sistema de circulación de N_2 seco) puede provocar cierta oxidación o carbonatación de la muestra. El fenómeno de la contaminación del sólido no es tan dramático como en los estudios de comportamiento del sólido en atmosfera de aire porque tan solo está 15 minutos fuera de la atmosfera de N_2 . Sin embargo el tiempo de exposición durante la deshidratación y un sellado insuficiente parece ser suficiente para que la muestra se contamine. Cabe pensar que con un reactor con un mejor sistema de sellado y un circuito de recirculación de N_2 seco se podría conseguir una correcta hidratación hasta el tercer o cuarto ciclo.

El problema que se observa a partir del sexto ciclo (TGA 23) es más complicado de explicar. Se observa que existe claramente un cambio de tendencia por lo que respecta a la reducción de “sólido activo”. A partir de los 40 grados ya no se observa un cambio de masa (%) relevante tal como se observa en la figura 7.17 correspondiente al análisis TGA 24. Ese fenómeno no se había observado antes en el experimento “Hidratación del Sólido en Atmósfera de Aire”, por lo tanto no es atribuible a la contaminación del sólido. Ese comportamiento es totalmente distinto a la tendencia del sólido a mostrar más



claramente las reacciones R2 y R3 que la R1. En una hipótesis inicial se considera que el sólido es cada vez más amorfo y pierde capacidad de recuperar su estructura cristalina”.

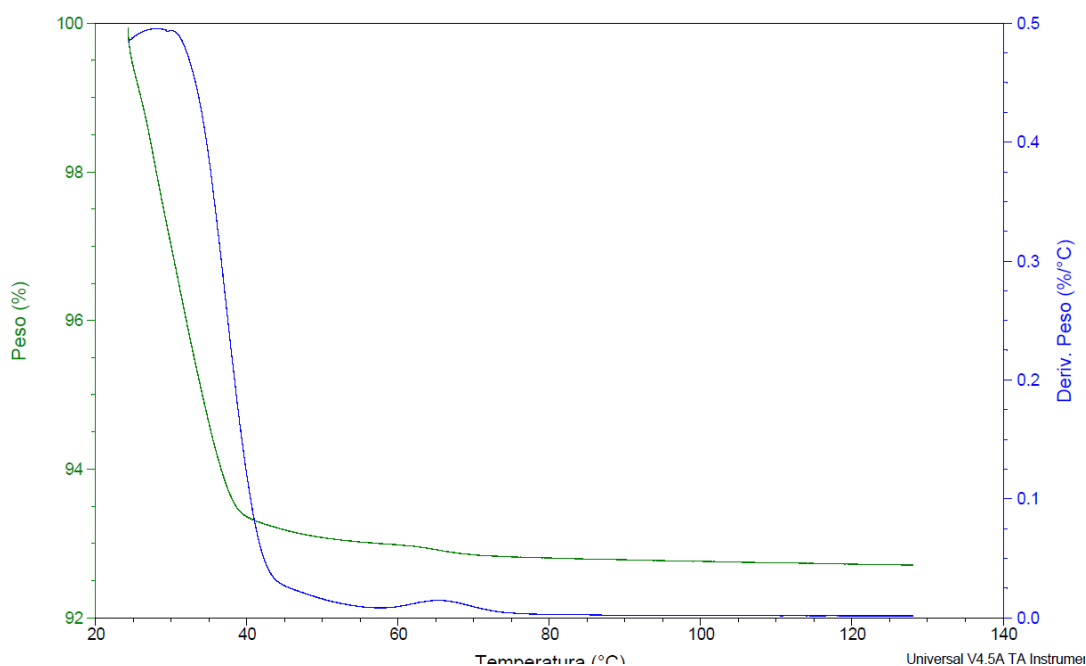


Fig. 7.17 – Pérdida de masa y derivada de la masa del análisis termogravimétrico TGA 24.

Ese fenómeno vendría dado por el hecho de que, cuando el Na₂S se coordina con 5 hasta 9 moléculas de H₂O, el sólido sufre una gran expansión. Por lo tanto los ciclos de carga y descarga someten al material a grandes ciclos de contracción/expansión que acaban por desordenar la red cristalina hasta el punto de impedir que el Na₂S se coordine con moléculas de H₂O. Un proceso similar podría ser el de envenenamiento de un catalizador, que conlleva la pérdida total de sus propiedades catalíticas.

Si la fuerte expansión/contracción a la que se somete el material es el motivo de la pérdida de reactividad a partir del quinto ciclo quedaría aun más justificado la diferencia de comportamiento a lo largo de los ciclos. Entre los ciclos 1 y 2, en los cuales el material gana capacidad para hidratarse, y los ciclos 2-5, en los que aparece de forma acentuada el fenómeno de la contaminación.

Otra implicación que se desprende del fenómeno de pérdida de cristalinidad del sólido es que no puede recuperar las propiedades iniciales. Ello lleva a pensar que el sistema Na₂S-H₂O no es un sistema 100% reversible [18], por lo tanto la suposición de que $\Delta S = 0$ no es correcta, y tampoco lo es la ecuación 3.7 aplicada para ese sistema. Ese hecho implica



también, que no toda la energía aplicada para deshidratar la sal es almacenada en forma de calor.

Aunque esa observación de no reversibilidad total del sistema $\text{Na}_2\text{S-H}_2\text{O}$ choca con los fundamentos teóricos comentados en capítulos anteriores no se cree que sea un criterio fundamental para descartar el Na_2S como TCM. Para futuros experimentos se debe estudiar en mayor profundidad el fenómeno observado a partir del sexto ciclo y evaluar la posibilidad de rescribir el sólido a partir de cierto número de ciclos.



8 - IMPACTO MEDIOAMBIENTAL

Los materiales termoquímicos en sí presentan una alternativa clara al uso de combustibles fósiles y la posibilidad de reutilizar el calor perdido en procesos térmicos. Por ello la implementación de sistemas TCS tiene como impacto directo la reducción de emisiones de CO₂.

El estudio de la viabilidad a escala de laboratorio del Na₂S como material termoquímico no implica un impacto directo a la biosfera. Sin embargo debe tenerse en cuenta el uso del Na₂S en sí.

Cuando se trabaja con Na₂S deben de tenerse en cuenta los siguientes aspectos:

-Información toxicológica. Por inhalación irrita la nariz y la garganta, por ingestión es irritante y venenoso. En la piel produce irritación y quemaduras, libera sulfuro de hidrógeno tóxico en contacto con la piel. En los ojos produce irritación y quemaduras severas. Efectos crónicos: Dermatitis y alergia en la piel, no se acumula en el organismo.

-Información ecológica. Nocivo para la vida acuática en concentraciones muy bajas, Puede ser peligroso si entra en contacto con fuentes de agua.

Por consiguiente, cuando se trabaja con ese material se recomienda tener en cuenta las distintas situaciones:

-Manipulación y Almacenamiento. Mantener el producto en lugares frescos, ventilados y secos, lejos de fuentes de calor e ignición, separado de materiales incompatibles. Rotular los recipientes adecuadamente y mantenerlos bien cerrados.

Para su manipulación usar siempre protección personal así sea corta la exposición o la actividad que realice con el producto. Mantener estrictas normas de higiene, no fumar, ni comer, en el sitio de trabajo. Usar las menores cantidades posibles, conocer en donde está el equipo para la atención de emergencias.

-Disposición final. La disposición final debe realizarse de acuerdo a la normativa de los organismos de control. Aunque el producto no aparece en la lista de sustancias



peligrosas, este material puede exhibir una o más características de los materiales peligrosos y se requiere un análisis cuidadoso para determinar la su disposición final

-Información sobre transporte. Requiere etiqueta (blanca-negra) de sustancia corrosiva. No transportar con sustancias explosivas, sustancias que en contacto con agua puedan desprender gases inflamables, sustancias comburentes, peróxidos orgánicos, materiales reactivos ni alimentos

-Medidas de protección personal. Ventilación local y general, para asegurar que la concentración no exceda los límites de exposición ocupacional o se mantenga lo mas baja posible. Considerar la posibilidad de aislar el proceso. Garantizar el control de las condiciones del proceso. Suministrar aire de reemplazo continuamente para suplir el aire removido. Disponer de duchas y estaciones lavaojos.

Otro elemento que puede ser peligroso, sobre todo para las personas es el uso de la fibra de vidrio utilizada para confeccionar la placa calefactora. Debe tenerse en cuenta:

-Información toxicológica. Por su naturaleza esa material es muy abrasivo debido a las microfibras de cristal que la conforman. Por otro una elevada exposición puede generar fibrosis pulmonar así como irritación en los ojos y las manos.

Por consiguiente, cuando se trabaja con ese material se recomienda tener en cuenta las medidas de protección personal:

- **Medidas de protección personal.** Uso de mascarar que protejan las vías respiratorias y guantes que eviten cualquier contacto de la piel con el material. Ventilación local y general, para asegurar que la concentración no exceda los límites de exposición ocupacional o se mantenga lo más baja posible.

El resto de elementos utilizados para la realización del presente proyecto no aportan ningún tipo de impacto ambiental. El agua utilizada no se contamina y el nitrógeno como gas inerte que es no representa ningún tipo de peligro. De la misma forma el uso de los instrumentos de análisis no representan un impacto medioambiental directo, puesto que se supone que cumplen con todas las normativas de calidad.



Estas especificaciones de eco-diseño tiene en consideración la siguiente documentación:

EC 1907/2006: The REACH regulation for Registration, Evaluation and Authorization of chemical substances.

CLP 1272/2008: on classification, labeling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing directives 67/548/EEC and 1999/45/EC.

67/548/EEC: on the approximation of the legislative, regulatory and administrative provisions for classification, packaging and labeling of dangerous substances.

1999/45/EC: on the approximation of the legislative, regulatory and administrative provisions of the state members for classification, packaging and labeling of dangerous mixtures.

EN 689: Workplace atmospheres - Guidance for the assessment of exposure by inhalation to chemical agents for comparison with limit values and measurement strategy.

EN 482 : Workplace atmospheres - General requirements for the performance of procedures for the measurement of chemical agents.

ISO16000-9: Indoor air Part 9: Determination of the emission of volatile organic compounds from building products and furnishing - Emission test chamber method.



9 - PRESUPUESTO

Debido a que el alcance del proyecto es estudiar a escala de laboratorio la viabilidad del Na₂S como material termoquímico en este capítulo no se hace ninguna consideración acerca de los costes que podría suponer construir un reactor a escala piloto. Menos aún considerar tiempos de amortización en caso de que se implementase esa tecnología. Por ello en ese capítulo solo se hace mención a los costes del proyecto en sí.

En las siguientes tablas se muestra una estimación del presupuesto que ha supuesto la realización del presente proyecto. Se han tenido en cuenta los costes relacionados con los recursos humanos (tabla 9.1) y del material necesario para la realización del proyecto (tabla 9.2). El coste de los equipos de análisis no se imputa directamente en el balance económico, por bien que se amortizan con en los diferentes proyectos de investigación llevados a cabo a lo largo de su vida útil. Pese a que el proyecto se inició cuando la ley del IVA era del 18% el proyecto se ha presentado con la nueva ley del IVA (21%). Por el hecho de haberse presentado después de la entrada en vigor de la nueva ley se ha realizado los cálculos teniendo en cuenta que el IVA es del 21%, independientemente de la fecha de compra o realización de los experimentos.

La retribución recomendado por la ETSEIB que debe cobrar un estudiante en prácticas está entre los 8 y los 15 €/h, en el cálculo de costes de los recursos humanos se ha considerado la media de este sueldo recomendado, resultando ser de 11.50 €/h. Se ha invertido alrededor de 570 h en la realización del presente proyecto.



Tabla 9.1 – Costes relacionados con los recursos humanos.

Actividad		Nº ensayo	Duración (h)	tiempo invertido (h)	coste (€/h]	Coste total(€)
Realización Experimental	Análisis DRX	2	1	2	33,49	66,98
	Análisis TGA	24	4	96	11,50	1104,00
	montaje reactor	1	8	15	11,50	172,50
	Estudio Hidratación en atmosfera de aire	1	4	4	11,50	46,00
	Estudio Carbonatación en atmosfera de aire	1	4	4	11,50	46,00
	Estudio Ciclabilidad	2	73	73	11,50	1670,00
Confección de la memoria	Búsqueda bibliográfica			30	11,50	345,00
	Confección gráficas y resultados			140	11,50	1610,00
	Redacción memória			150	11,50	1725,00
		Total a Pagar				6794,48



Tabla 9.2 - Costes relacionados con la realización del proyecto.

	Material	Cantidad	Unidad	coste un unitario [€/uni]	Coste Total
reactivos	Na ₂ S-2-3H ₂ O	1	Und.	34,00	34,00
	BaI ₂	0,01	Kg	64,90	0,65
	H ₂ O desionizada	1	l	0,52	0,52
	N ₂ (99,99% puro)	1	Und.	83,50	83,50
sistema gases	Caudalímetro N ₂ (tecfluid)	1	Und.	289,00	289,00
	Instrumento portatil (HYGROPALM 22)	1	Und.	218,00	218,00
	Sonda (HC2- IC302)	1	Und.	321,00	321,00
	Filtro (SP-S15)	1	Und.	24,00	24,00
	Prensaestopas (AC1301-M)	1	Und.	17,00	17,00
	Tubo rígido silicona 1/4"	1	m	23,45	23,45
	Cambio sección 1/8"- 1/4"	2	Und.	8,90	17,80
	Juntas roscadas 1/4	2	Und.	4,30	8,60
	Tubo silicon 1/2"	0,2	m	15,00	3,00
	Soldador	1	Und.	4,95	4,95
	fibra vidrio	0,01	kg	87,90	0,88
	Dremel	1	Und.	57,95	57,95
	soporte aluminio	1	Und.	2,30	2,30
Soporte	Soporte silice	2	Und.	24,50	49,00
	Reactor tapa	1	Und.	75,79	75,79
	reactor 1 L	1	Und.	210,74	210,74
Reactor	Tapon cristal esmerilado	3	und	7,16	21,48
	espatula	1	Und.	4,23	4,23
	Pinzas	1	Und.	2,76	2,76
material laboratorio	Parafilm	1	Und.	3,70	3,70
	vidrio reloj	1	Und.	2,92	2,92
	vaso 250ml	2	Und.	25,90	51,80
	varios	-	-	45	45,00
Mat. Ofic.	Impresión proyecto	-	-	112	112,00
				Subtotal Imponible	1686,02
				IVA 21%	354,06
				Total a Pagar	2040,08



El coste global del proyecto se muestra en la tabla 9.3.

Tabla 9.3 – Gastos totales del proyecto.

Concepto		coste total(€)
Total actividades	recursos humanos	6794,48
	Materiales	2040,08
Gastos Generales	5% actividades	441,73
	Total Proyecto	9276,29

Dentro del coste global, el coste energético de consumo de agua y electricidad específico del proyecto (dispositivos de ensayo, ordenador, iluminación...) es muy pequeño. Se estima un consumo de alrededor de 50 l de agua con un coste medio unitario en 2013 de 2,086 €/m³ (incluyendo cuota de servicio, agua consumida, canon del agua y otros como el IVA) 0,19 €/kWh (incluyendo cuota de potencia, energía consumida y otros como el IVA). Los consumos energéticos dan lugar a unos costes negligibles frente al total consumido en las instalaciones universitarias y por este motivo no se han considerado en el presupuesto.



CONCLUSIONES

- El Na_2S es capaz de almacenar 2762 J/g en el segundo ciclo de hidratación. Esa es la mayor capacidad de almacenamiento encontrada en un material termoquímico. Esta capacidad de almacenamiento de energía termoquímica solo es presente hasta el tercer ciclo de hidratación. Pasado el tercer ciclo pierde capacidad de almacenamiento.
- No se ha conseguido obtener una conversión total de Na_2S a $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, se considera que mediante moléculas de agua en forma vapor conlleva tiempos de reacción muy elevados.
- El diseño del reactor no contempla la recirculación de N_2 seco, ello conlleva que la muestra se contamine y por tanto se pierda fracción de sólido activo. Pese a ello no se justifica el comportamiento a partir de sexto ciclo.
- A partir del sexto ciclo Se considera que el material ha perdido cristalinidad y no puede recuperar las propiedades iniciales. Ello lleva a pensar que el sistema $\text{Na}_2\text{S}\text{-H}_2\text{O}$ no es un sistema 100% reversible, lo que supone que la energía de almacenamiento máxima teórica nunca se podrá alcanzar.
- Para futuros experimentos se debe estudiar en mayor profundidad el fenómeno observado a partir del sexto ciclo y evaluar la posibilidad de rescribir el sólido a partir de cierto número ciclos.
- Se ha demostrado que el sistema es $\text{Na}_2\text{S}\text{-H}_2\text{O}$ no puede funcionar como material de almacenamiento termoquímico en atmosfera de aire. La humedad relativa en ambiente de aire no suponen una presión parcial de agua suficiente como para hidratar correctamente el Na_2S . Eso conlleva que no todo el sólido pueda almacenar energía termoquímica mediante hidratación en esas condiciones de trabajo. Por otro lado, en presencia de CO_2 y O_2 el Na_2S tiende a formar Na_2CO_3 y Na_2SO_3 . Como consecuencia la fracción de sólido activo (o capaz de almacenar



energía termoquímica en el rango de temperatura de trabajo) de las muestras disminuye, con el agravante de que ese proceso es irreversible. Por lo tanto es necesario trabajar en atmósfera inerte y con elevada humedad relativa. De esa forma se minimizan las reacciones no deseadas con el sólido.

- Debido al cambio de fase de sólido a líquido que presenta el $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y el $\text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en el proceso de deshidratación debe tenerse en cuenta la geometría del soporte. Un fondo plano facilita elevadas relaciones superficie/volumen. Además es necesario tener en cuenta la naturaleza química del soporte para evitar que este reaccione con el sólido, se recomienda utilizar alúmina.



AGRADECIMIENTOS

Gobierno Español, proyecto ENE2011-28263-C03-02.

Generalitat de Catalunya acreditación 2009SGR645.

A la Dra. Ana Inés Fernández y al centro DIOPMA.



BIBLIOGRAFÍA

- [1] I. Gur, K. Sawyer, R. Prasher, *Searching for a better thermal battery. Science*, Vol. 335, 2012, p.1454-1455.
- [2] J. Cot, *Compact thermal storage: A-state-of-the-art review of experimental results*. TFM Master en Ciències Aplicades a l'Enginyeria, Universitat de Lleida, 2011
- [3] Y. Kato, *Thermal Energy Storage For Sustainable Energy Consumption*. vol. 23. Springer, 2007
- [4] P.W. Atkins, *Química Física*. Omega S.A, 1999
- [5] A. Solé, X. Fontanet, A.I. Fernández, I. Martorell, L. Cabezas, *Parameters to take into account when developing a new thermochemical energy storage system*. Energy Procedia, 30, 2013, p. 380-397
- [6] A. Solé, X. Fontanet, A.I. Fernández, I. Martorell, L. Cabezas, *Parameters to take into account when developing a new thermochemical energy storage system*. International Conference On Solar Heating And Cooling Buildings And Industry, San Francisco (USA), Julio 2012
- [7] A. Solé, X. Fontanet, A.I. Fernández, I. Martorell, L. Cabezas, *Requirements to consider when choosing a suitable thermochemical material*. Innostock 2012 International Conference on Energy Storage, Lleida (España) mayo 2012
- [8] A. K. Galawey, *Handbook of Analysis and Calorimetry, Vol 2 (Chp. 12)* Elsevier, 2003.
- [9] Y. Kato, *Feasibility of vehicle thermal energy storage*. Innostock 2012 International Conference on Energy Storage, Lleida (España) mayo 2012.
- [10] N.N. Bushuev, E.G. Pogodilova, *Interaction between CaSO₄ and LnPO₄ (Ln= La, Ce, or Nd)* Russian Journal of Inorganic chemistry. Vol 33, 1988, p. 887–889.
- [11] S.K. Manik, S.K. Pradhan, *X-ray microstructure characterization of ball-milled nanocrystalline microwave dielectric CaZrO₃ by Rietveld method*. Journal of Applied Crystallography. Vol. 28, 2005, p. 291-298
- [12] G. Manilla, R. Dovesi, F. Cora, *The anisotropy of dielectric properties in the orthorhombic and hexagonal structures of Anhydrite - an ab initio and hybrid DFT study*. Physica Status Solidi B. Vol. 243 (12), 2006, p. 2935 - 2951



- [13] J.C.A Boeyens, V.V.H. Ichharam, *Redetermination of the crystal structure of calcium sulphate dihydrate, CaSO₄[H₂O]₂*. Zeitschrift für Kristallographie – New Crystal Structures. Vol. 217, 2002, p. 9-10
- [14] Lasocha W., Lasocha A. *Characterization of the CaCl₂·YbCl₂ and CaCl₂·YbCl₃ systems by X-ray powder diffraction*. Journal of Solid State Chemistry. Vol. 87, 1990, p. 64-68
- [15] A. Borel, M.M. Leclaire, *Le dichlorure de calcium dihydraté*. Acta Crystallographica Section B. Vol. 33 (5), 1977, p. 1608-1610
- [16] A. Borel, M.M. Leclaire, J.C. Monier, *La forme γ du dichlorure de calcium tétrahydraté*. Acta Crystallographica Section B. Vol. 36 (11), 1980, p. 2757-2759
- [17] A. Borel, M.M. Leclaire, *Le dichlorure et le dibromure de calcium hexahydraté*. Acta Crystallographica Section B. Vol. 33(9), 1977, p. 2938-2940.
- [18] J. Claret, F. Mas, F. Sagués, *Termodinàmica química i electroquímica*. Barcelona, Llibres de l'Índex, 2003
- [19] F. Izquierdo, F. Cunill, J. Tejero, M. Iborra, C. Fité, *Cinética De Las Reacciones Químicas*. Edicions UB 2004
- [20] R. de Boer, W.G. Haije, J.B.J. Veldhuis, S.F. Smeding, *Solid sorption cooling with integrated thermal storage: the SWEAT prototype*. International conference on head powered cycles, HPC 2004, Larnaca, Cyprus.
- [21] P. Pascal *Nouveau Traité De Chimie Minérale vol 2*. Masson et Cie, 1958.
- [22] D. Talbot, J. Talbot *Corrosion Science And Technology*. CRC series, 1998.
- [23] L. Bilurbina, L. Liesa, J.I. Iribarren *Corrosión y Protección*. Edicions UPC, 2003.
- [24] N.I. Kopylov, Yu. D. Kaminskii *Phase Diagram for Na₂S-H₂O Mixtures*. Russian Journal of Inorganic Chemistry. Vol. 4 (2), 1999, p. 261-263
- [25] R. de Boer, W.G. Haije, J.B.J. Veldhuis *Determination of structural, thermodynamic and phase properties in the Na₂S-H₂O system for application in a chemical heat pump* Thermochimica Acta. Vol. 395, 2003, p. 3-19
- [27] V. D. Bedlivy, A. Preisinger *Die Struktur von Na₂S · 9H₂O und Na₂Se · 9H₂O*. Zeitschrift für Kristallographie. Vol. 121, 1965, p. 114-130
- [28] V. D. Bedlivy, A. Preisinger *Die Kristallstruktur von Na₂S · 5H₂O, Na₂Se · 5H₂O und Na₂Te · 5H₂O*. Zeitschrift für Kristallographie. Vol. 121, 1965, p. 131-144



- [29] J. Y. Andersson, J. de Pablo, M. Azoulay, *Kinetics of the rehydration of sodium sulphide dehydrated in situ, under formation of its pentahydrate*. *Termochimica Acta*. Vol. 91, 1985, p. 223-234
- [30] J. Y. Andersson, M. Azoulay *Mechanisms and kinetics of the thermal decomposition of sodium sulphide pentahydrate under controlled water vapour pressure*. *Journal of chemical society Dalton transactions*. Vol. 3, 1986, p. 469-475
- [31] M. Cruells, N. Llorca, P. Molera, A. Roca, J. Viñals, *Ciència dels Materials*. Edicions UB, 2007.
- [32] R. H. Perry, D. W. Green, *Chemical Engineers Handbook*. Mc. Graw-Hill Handbooks, 1999.
- [33] E.W. Nuffield, *X-Ray diffraction methods*. John Wiley and Sons, Inc., New York, London Sidney, 1966, p. 29-45.
- [34] M.E . Brown, *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Application*. Chapman and Hall, New York, 1998
- [35] M. Samtani, D.Dollimore, K.S . Alexander, *Material characterization by thermal analysis and calorimetry*. *Termochimica Acta*, Vol. 392-393, 2002, p.135-145.
- [36] P.J. Haines, *Principles of thermal analysis and calorimetry*. Royal Society of Chemistry, Cambridge Publication, Reino Unido, 2002



ANEXOS



ANEXO 1: Seguimiento de los ciclos de hidratación

EXPERIMENTO CICLABILIDAD 1	Ciclo 1 (TGA 11)						Cilo 2 (TGA 12)					
	t (min)	T (°C)	%hum	P _{vap}	P _{H₂O} (mbar)	P _{H₂O} teor (mbar)	t (min)	T (°C)	%hum	P _{vap}	P _{H₂O} (mbar)	P _{H₂O} teor (mbar)
	0	20,5	47,9	18,085	11,4	7,6	0	22,3	33,3	20,193	8,8	8,7
	3	20,9	58,7	18,536	14,3	7,8	2	22,6	46,1	20,565	12,5	8,9
	6	20,9	61,8	18,536	15,1	7,8	3	22,6	49,9	20,565	13,5	8,9
	9	20,9	61,5	18,536	15,0	7,8	6	22,6	52,4	20,565	14,2	8,9
	15	21,0	67,2	18,650	16,5	7,9	8	22,5	54,7	20,440	14,7	8,8
	18	21,0	69,2	18,650	17,0	7,9	11	22,5	56,8	20,440	15,3	8,8
	21	21,1	71,1	18,765	17,6	7,9	15	22,4	59,2	20,316	15,8	8,8
	24	21,1	72,3	18,765	17,9	7,9	20	22,5	60,6	20,440	16,3	8,8
	47	21,1	73,4	18,765	18,1	7,9	30	22,5	62,6	20,440	16,8	8,8
	57	21,1	78,9	18,765	19,5	7,9	45	22,5	63,9	20,440	17,2	8,8
	70	21,1	80,4	18,765	19,9	7,9	60	22,6	65	20,565	17,6	8,9
	80	21,1	80,8	18,765	20,0	7,9	75	22,6	66,3	20,565	17,9	8,9
	90	21,1	79,9	18,765	19,7	7,9	90	22,5	62,5	20,440	16,8	8,8
	90	21,1	79,8	18,765	19,7	7,9	106	22,3	63,2	20,193	16,8	8,7
	93	21,1	80,1	18,765	19,8	7,9	123	22,1	63,5	19,948	16,7	8,6

EXPERIMENTO CICLABILIDAD 2	Cilo 1 (TGA 13)						Ciclo 2 (TGA 14)					
	t (min)	T (°C)	%hum	P _{vap}	P _{H₂O} (mbar)	P _{H₂O} teor (mbar)	t (min)	T (°C)	%hum	P _{vap}	P _{H₂O} (mbar)	P _{H₂O} teor (mbar)
	0	19,2	29,1	16,685	6,4	6,9	0	24,2	63,1	22,648	18,8	10,0
	2	19,2	41,3	16,685	9,1	6,9	2	25,1	62,4	23,897	19,6	10,7
	4	19,2	47,2	16,685	10,4	6,9	4	25,6	60,0	24,617	19,4	11,2
	8	19,3	51,3	16,789	11,3	6,9	6	25,8	59,1	24,912	19,4	11,3
	10	19,4	55	16,894	12,2	7,0	8	25,7	58,8	24,764	19,2	11,2
	38	20,5	63	18,085	15,0	7,6	10	25,6	58,7	24,617	19,0	11,2
	50	20,7	64,8	18,309	15,6	7,7	15	25,2	59,8	24,039	18,9	10,8
	60	21,1	65,7	18,765	16,2	7,9	25	24,4	62,5	22,922	18,9	10,2
	75	21,2	66,9	18,880	16,6	8,0	45	23,5	66,7	21,714	19,1	9,5
	90	20,8	69,4	18,422	16,8	7,8	60	23,3	68,8	21,453	19,4	9,4
	101	20,8	71,1	18,422	17,2	7,8	82	23,2	70,6	21,324	19,8	9,3
	120	21	72,9	18,650	17,9	7,9	105	23,0	72,1	21,068	20,0	9,2
	136	21,7	73,7	19,468	18,9	8,3	124	22,9	73,3	20,941	20,2	9,1
	144	22,3	73,6	20,193	19,6	8,7						



EXP. CICLABILIDAD 3	ciclo 1						Ciclo 2 (TGA 16)					
	t (min)	T (°C)	%hum	P _{vap}	P _{H₂O} (mbar)	P _{H₂O} teor (mbar)	t (min)	T (°C)	%hum	P _{vap}	P _{H₂O} (mbar)	P _{H₂O} teor (mbar)
	0	24,1	51,9	22,512	15,4	10,0	0	23,7	55,8	21,977	16,1	9,7
	17	24,4	53,3	22,922	16,1	10,2	22	22,9	44,5	20,941	12,3	9,1
	30	23,5	56,8	21,714	16,2	9,5	44	21,3	58,5	18,996	14,6	8,1
	45	23,1	61,8	21,196	17,2	9,2	74	21,4	59,1	19,113	14,9	8,1
	60	22,9	64,6	20,941	17,8	9,1	154	21,7	63,5	19,468	16,3	8,3
	77	23,1	67,3	21,196	18,8	9,2	184	22,0	66,3	19,827	17,3	8,5
	110	23,4	69,4	21,583	19,7	9,5	206	22,6	67,3	20,565	18,2	8,9
	120	23,4	70,0	21,583	19,9	9,5	235	22,5	67,1	20,440	18,0	8,8

Ciclo 3 (TGA 17)						Ciclo 4					
t (min)	T (°C)	%hum	P _{vap}	P _{H₂O} (mbar)	P _{H₂O} teor (mbar)	t (min)	T (°C)	%hum	P _{vap}	P _{H₂O} (mbar)	P _{H₂O} teor (mbar)
0						0	23,7	52,1	21,977	15,1	9,7
32	23,6	42,5	20,565	11,5	9,6	39	23,6	61,7	20,565	16,7	9,6
73	22,4	55,6	20,316	14,9	8,8	77	23,4	65,6	21,583	18,6	9,5
105	22,6	60,4	20,565	16,3	8,9	99	23,5	68,7	21,714	19,6	9,5
155	22,9	64,5	20,941	17,8	9,1						

Ciclo 5 (TGA 18)						ciclo 6					
t (min)	T (°C)	%hum	P _{vap}	P _{H₂O} (mbar)	P _{H₂O} teor (mbar)	t (min)	T (°C)	%hum	P _{vap}	P _{H₂O} (mbar)	P _{H₂O} teor (mbar)
0						0					
33	23,5	55,8	17,254	12,7	9,5	31	25,1	62,0	23,897	19,5	10,7
67	23,4	61,5	21,583	17,5	9,5	68	24,7	67,3	23,337	20,7	10,4
110	23,3	67,4	21,453	19,0	9,4	102	24,5	69,9	23,060	21,2	10,3
153	23,8	70,7	22,110	20,6	9,7	125	24,5	71,5	23,060	21,7	10,3
177	23,8	71,7	22,110	20,9	9,7	162	24,3	72,1	22,785	21,6	10,1

Ciclo 7 (TGA 19)					
t (min)	T (°C)	%hum	P _{vap}	P _{H₂O} (mbar)	P _{H₂O} teor (mbar)
0					
49	22,7	65,7	20,690	17,9	9,0
98	23,0	70,5	21,068	19,5	9,2
130	26,6	73,3	26,117	25,2	12,0



Ex. CICLABILIDAD 4	Ciclo 1 (TGA 20)						Ciclo 2					
	t (min)	T (°C)	%hum	P _{vap}	P _{H₂O} (mbar)	P _{H₂O} teor (mbar)	t (min)	T (°C)	%hum	P _{vap}	P _{H₂O} (mbar)	P _{H₂O} teor (mbar)
	0	18,0	51,2	15,477	10,4	6,3	0	24,0	40,1	22,377	11,8	9,9
	20	17,9	65,7	15,380	13,3	6,2	30	22,6	54,9	20,565	14,9	8,9
	35	18,3	68,7	15,772	14,3	6,4	60	22,6	60,8	20,565	16,5	8,9
	70	18,6	71,2	16,071	15,1	6,6	80	22,9	57,3	20,941	15,8	9,1
	97	20,3	73,9	17,863	17,4	7,5	120	23,0	49,7	21,068	13,8	9,2
	130	21,4	68,3	19,113	17,2	8,1	130	23,1	58,7	21,196	16,4	9,2
							142	23,2	59,1	23,324	18,1	9,3

Ciclo 3 (TGA 21)						Ciclo 4 (TGA 22)					
t (min)	T (°C)	%hum	P _{vap}	P _{H₂O} (mbar)	P _{H₂O} teor (mbar)	t (min)	T (°C)	%hum	P _{vap}	P _{H₂O} (mbar)	P _{H₂O} teor (mbar)
0	25,9	28,2	25,060	9,3	11,4	0	23,9	34,6	22,243	10,1	9,8
30	24,8	41,3	23,476	12,8	10,5	30	23,7	38,6	21,997	11,2	9,7
70	24,0	60,3	22,337	17,7	9,9	50	23,3	50,3	21,453	14,2	9,4
106	23,5	64,1	21,714	18,3	9,5	84	22,9	58,9	20,941	16,2	9,1
126	23,3	65,8	21,453	18,6	9,4	124	22,9	65,7	20,941	18,1	9,1
133	23,2	66,9	21,324	18,8	9,3	134	22,8	47,7	20,815	13,1	9,0

Ciclo 5						Ciclo 6 (TGA 23)					
t (min)	T (°C)	%hum	P _{vap}	P _{H₂O} (mbar)	P _{H₂O} teor (mbar)	t (min)	T (°C)	%hum	P _{vap}	P _{H₂O} (mbar)	P _{H₂O} teor (mbar)
0	21,0	34,3	18,650	8,4	7,9	0	20,8	33,8	18,422	8,2	7,8
33	20,8	42,7	18,422	10,4	7,8	33	21,1	43,1	18,765	10,6	7,9
57	20,5	58,8	18,085	14,0	7,6	57	21,1	58,7	18,765	14,5	7,9
86	21,1	65,0	18,765	16,0	7,9	86	21,3	64,8	18,996	16,2	8,1
144	21,0	66,2	18,650	16,2	7,9	130	21,8	70,1	19,587	18,1	8,4

Ciclo 7 (TGA 24)					
t (min)	T (°C)	%hum	P _{vap}	P _{H₂O} (mbar)	P _{H₂O} teor (mbar)
0	20,3	39,3	17,863	9,2	7,5
30	20,8	47,8	18,422	11,6	7,8
50	20,8	69,7	18,422	16,9	7,8
91	21,1	70,7	18,765	17,5	7,9
128	21,0	72,2	18,650	17,7	7,9



ANEXO 2: Técnicas instrumentales utilizadas

A.2.1 - Análisis por Difracción de rayos X (DRX)

Es una técnica que nos permite identificar las fases minerales dentro de una muestra. Se basa en que cuando un haz de rayos x incide sobre un cristal, el patrón producido por la difracción de los rayos x a través de la red de átomos en el cristal es registra y analiza para revelar la naturaleza de la entramado de la red (Nuffield, 1966).

La principal diferencia con la espectrometría de fluorescencia FRX es que la muestra se irradia con radiación monocromática de una sola longitud de onda. La propia muestra es el cristal de análisis por lo que se limita el uso de DRX a materiales cristalinos. La mayor ventaja con esta técnica es que pueden identificarse minerales mientras que en fluorescencia se identifican elementos.

El método depende de la longitud de onda (λ) de los rayos X incidentes y el espaciado regular de los planes en un cristal. Aunque los métodos de difracción suelen usarse para análisis cuantitativo, su mayor aplicación reside en la identificación cualitativa de las fases cristalinas.

Cuando se hace incidir un haz de rayos X sobre un cristal, cada uno de sus átomos dispersará la luz incidente en todas direcciones. La probabilidad de que estos haces de luz dispersos interfiriesen constructivamente sería casi cero sino es por el hecho de que los átomos dentro de un cristal se encuentran colocados de forma regular y repetitiva. La condición de difracción de rayos X por un cristal está definida por la ecuación de Bragg:

$$m\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{Ec. A.1})$$

En donde, θ es el ángulo de difracción, d es la distancia entre planos atómicos de la red, m representa el orden de difracción, y λ la longitud de onda.

Las relaciones geométricas de un haz de rayos X incidente en los planos atómicos de un cristal se muestra en la figura A.2:



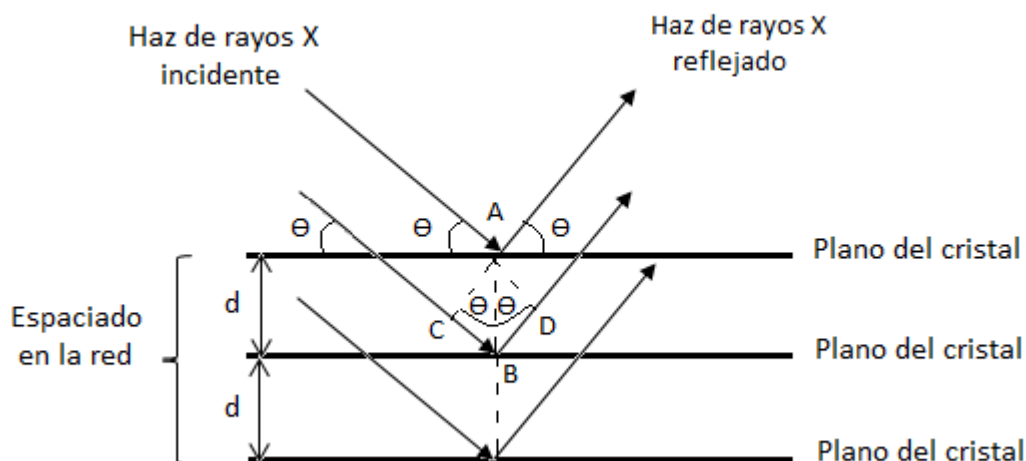


Fig. A.2 - Difracción de rayos X proveniente de un conjunto de planos cristalinos

La distancia *CBD* representa la distancia adicional que ha de recorrer el segundo haz incidente respecto del primero. Por tanto, $CB=BD=AB\sin\theta$ y $CBD=2AB\sin\theta$, en donde *AB* no es más que el espaciado “*d*” entre planos de la red. Para observar un haz en la dirección de los rayos difractados, *CBD* debe ser múltiplo de la longitud de onda de los rayos incidentes para que así las ondas difractadas estén en fase.

El rango de longitudes de onda de los distintos cristales utilizados para el análisis dependerá del espaciado *d* en los planos cristalinos y de los límites geométricos del goniómetro –medidor de ángulos–.

No existen dos sustancias que tengan idénticos patrones de difracción ya que la dirección e intensidad de los rayos difractados es particular de cada compuesto cristalino. Los patrones de difracción representan una huella digital con la que pueden identificarse los componentes individuales de una mezcla cristalina.

La difracción de rayos X es adaptable a aplicaciones cuantitativas ya que la intensidad de los picos de difracción de un compuesto dado en una mezcla es proporcional a la fracción de dicho material en la mezcla.



A.2.2 - Análisis termogravimétrico (TA)

Es la técnica más importante en el presente estudio. A continuación se detallan sus características más importantes.

A.2.2.1. Definición

La termogravimetría es una técnica experimental usada para evaluar e interpretar resultados de un análisis termogravimétrico. En él se miden los cambios en la masa de una sustancia en función de la temperatura cuando se le somete a programa de calentamiento controlado. Un programa de calentamiento engloba la temperatura inicial a partir de la cual se registran los datos, velocidad de calentamiento en °C·min⁻¹ y la temperatura final. Los cambios en la masa sólo pueden detectarse cuando en el proceso se pierde algún compuesto volátil, consecuencia de alguna descomposición, sublimación, reducción, desorción, absorción o vaporización. Aquellas reacciones que no incluyen pérdida de componentes volátiles pueden detectarse mediante un DTA (*Differential Thermal Analysis*) y DSC (*Differential Scanning Calorimetry*). La conexión entre ambas técnicas vendrá dada por una calibración previa con un material en donde su capacidad calorífica sea perfectamente conocida de tal manera que puedan relacionarse utilizando las ecuaciones adecuadas.

Los resultados de un análisis termogravimétrico se presentan como gráficos de porcentaje de pérdida de masa en función de la temperatura o tiempo de tal manera que cada pérdida de masa aparece en forma de escalón, tal como se muestra en la figura A.2.



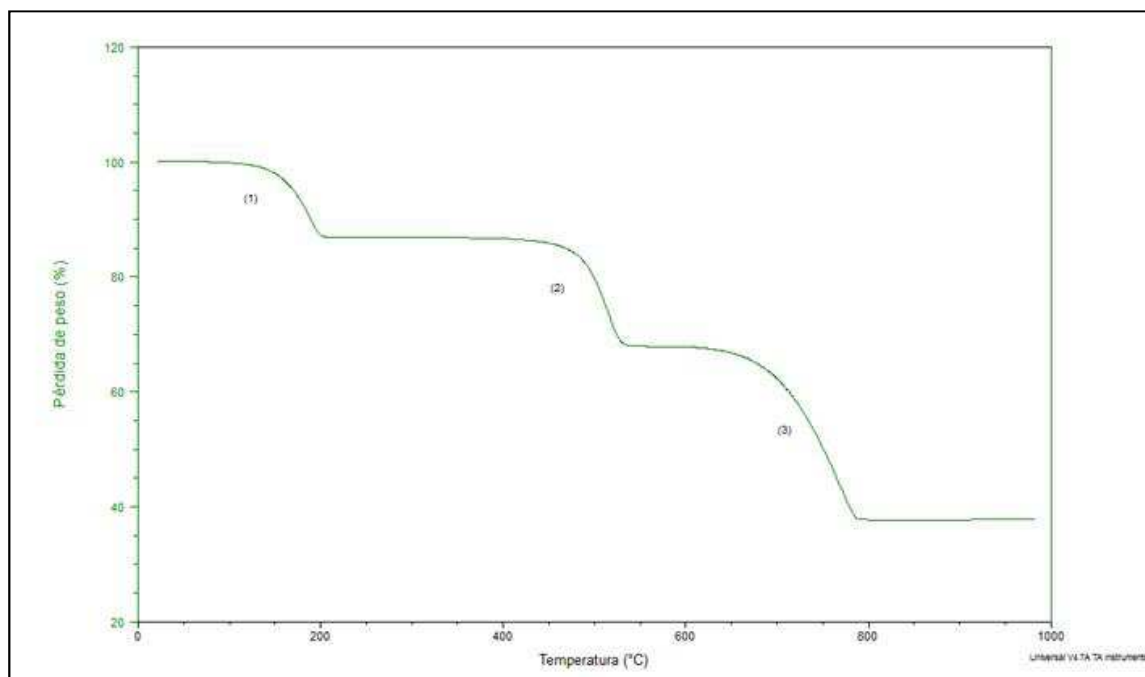


Fig. A.2-. Curva de pérdida de peso (%) frente a temperatura (°C) extraída de un análisis termogravimétrico típico.

Toda pérdida de masa aparece alrededor de una temperatura característica de la muestra analizada en la que el escalón se forma y cae bruscamente. Sin embargo, muchas reacciones comienzan un poco antes de esta temperatura o no terminan del todo cuando ya ha empezado otra reacción (en el caso de muestras multicomponente). De manera análoga diríamos que después de la temperatura principal de reacción se continúa perdiendo masa de forma residual. Es por ello que para poder hacer una elección de temperatura de inicio y final de una reacción, muchos resultados se presentan como la derivada de la curva experimental dm/dt o velocidad de pérdida de masa respecto del tiempo frente a la temperatura o al tiempo. Otra alternativa sería representar la derivada de la curva experimental respecto de la temperatura dm/dT . La realización de dichas curvas suele nombrarse termogravimetría derivativa (DTG). La figura A.3 muestra una curva típica del DTG.



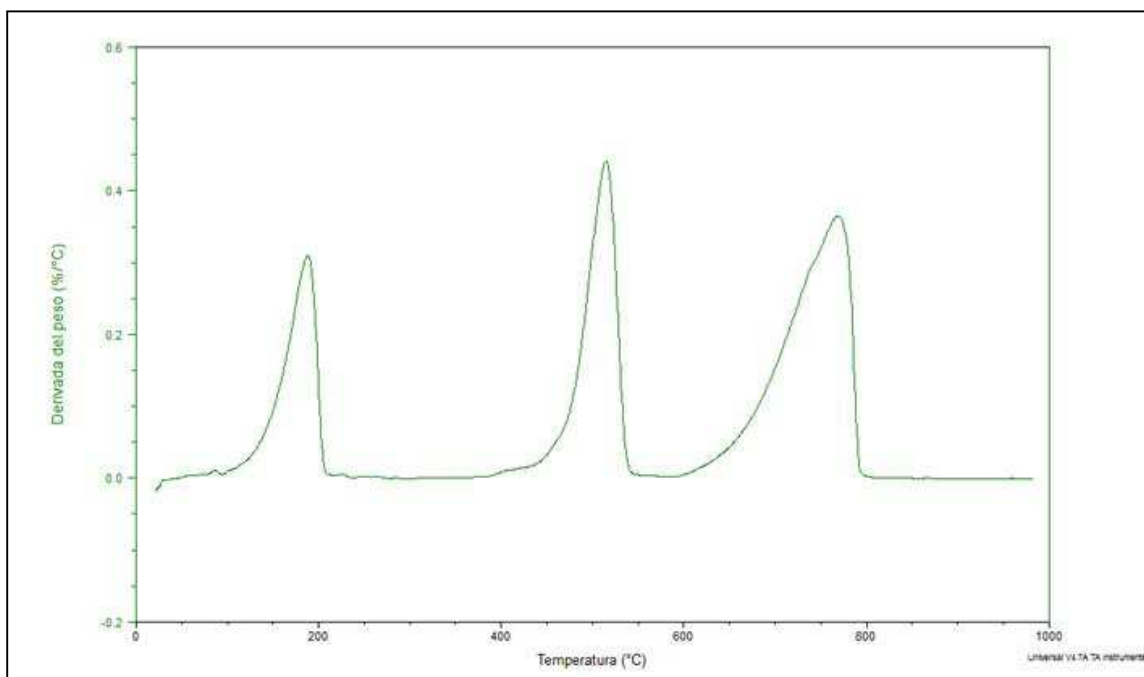


Fig.A.3 - Forma típica de una DTG. Se representa la derivada del peso ($\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$) frente a la temperatura.

La extensión de la reacción en un amplio rango de temperaturas aparece en el DTG como un pico mucho más ancho. En determinadas muestras aparecen saltos difíciles de identificar por lo que una representación DTG nos ayuda a discernir entre dobles picos o curvas solapadas, ya que la derivada del peso es mucho más sensible a cambios pequeños en el peso. Algunas reacciones que son muy lentas se ven opacadas por aquellas que son más rápidas, pero en el DTG aparecen como cambios en el gradiente. El área debajo de las curvas DTG es proporcional a la pérdida de masa lo que permite hacer comparaciones entre distintas muestras. Las posiciones de los picos de una curva DTG también sirven para identificar ciertos compuestos, sobretodo determinados minerales en muestras sólidas.

A.2.2.2 - Instrumentación

Los cambios en masa se registran haciendo uso de una termobalanza. Ésta consta de una microbalanza electrónica, un horno, un programador de temperatura, un controlador de atmósfera y un ordenador que registra cada una de las salidas de estos componentes.

En este estudio se ha utilizado un TGA SDT Q600 de TA Instruments mostrado en la figura A.4.





Fig. A.4.- Imagen frontal del TGA SDT Q600 de TA Instruments.

La muestra se coloca dentro de un crisol previamente tarado. Ambos se posicionan sobre un termopar en forma de viga adherido a la una dentro de un horno de alta temperatura. El termopar se encuentra adherido a la micro balanza. El horno está diseñado para alcanzar temperaturas de hasta 1500°C. El peso inicial se registra al haberse equilibrado a temperatura ambiente (o aquella que se haya indicado) y se mide continuamente hasta alcanzar la temperatura final dada según el programa de calentamiento que se haya especificado. Los ensayos pueden realizarse con rampas de temperatura creciente, isotérmicos o incluso a temperatura creciente hasta detectarse un cambio en el peso momento el cuál se mantiene una temperatura constante. Éste último tipo de programas se denominan *stepwise*.

El aparato termogravimétrico consta esencialmente de las siguientes partes:

a) Micro balanza

El mecanismo de la balanza es la parte más importante del TGA. Se trata de un sistema mecánico que soporta la muestra sobre una viga de tal manera que cualquier cambio en peso altera el equilibrio mecánico y produce una respuesta proporcional en el sistema para contrarrestar la alteración y restaurar el equilibrio. Las características más importantes de una micro balanza son la carga máxima aceptada y la sensibilidad, siendo ambas interdependientes, es decir, a medida que la máxima carga de la balanza disminuye la sensibilidad



aumenta. Los valores típicos de carga máxima son de 1 gramo y de sensibilidades del orden de 1µg.

b) Horno

La muestra se calienta dentro del horno tubular conectado eléctricamente a través de una resistencia. Las condiciones esenciales que debe de cumplir el horno son las siguientes:

b.1) Bobina no-inductiva

b.2) Capacidad de alcanzar de 100 a 200 °C por encima de la temperatura de trabajo deseada

b.3) Zona uniforme de calentamiento de razonable longitud

b.4) Alcanzar la temperatura de inicio o equilibrio lo antes posible

b.5) No afectar el mecanismo de la balanza mediante radiación o convección.

La transferencia de calor hacia el mecanismo de la balanza se minimiza mediante escudos de radiación o amortiguadores de convección. Para reducir la transferencia de calor por conducción, el tubo del horno se debe de extender más allá del propio horno y tener alguna camisa de enfriamiento. Estos elementos tienen por objetivo el aislamiento térmico del propio horno y no deben de causar ninguna turbulencia en las mediciones de peso.

c) Control de atmósfera

El control de la atmósfera alrededor de la muestra es de suma importancia ya que distintas atmósferas pueden dar diferentes resultados. Muchos experimentos requieren que el calentamiento de la muestra se realice en ausencia de aire (para evitar oxidaciones, por ejemplo) o en atmósfera inerte (nitrógeno o argón). La gran mayoría de experimentos llevados a cabo en termogravimetría incluyen el uso de un gas de purga. Los gases de purga permiten eliminar productos condensados en las partes más frías del horno así como aquellos desprendidos en la combustión de la propia muestra para evitar que se depositen en los soportes y alteren las medidas del peso.



d) Crisol

Pueden estar hechos de distintos materiales entre los cuales destacan la alúmina y el platino. Cada uno de ellos con características especiales para cada tipo de ensayo a realizar.

La forma física de la muestra y su colocación dentro de los crisoles es muy importante. Influyen en la velocidad de pérdida de masa ya que afectan la difusión de volátiles o la transferencia de calor a través de la muestra. Si lo que se pretende es que la pérdida de masa refleje la velocidad de la reacción y no la de difusión, entonces la velocidad de difusión de los productos volátiles hacia la superficie de la muestra debe de ser mucho mayor que la velocidad a la cual son generados por la reacción. Las muestras dispuestas para el análisis deben de estar en forma de polvo sólido, película delgada o líquido [34].

Se recomienda que el tamaño de las muestras sea pequeño por varias razones:

- La transferencia de calor es menos uniforme en muestras muy grandes pudiendo llegarse a presentar un auto calentamiento o enfriamiento en ciertas zonas de la muestra.
- Cuando se tienen muestras muy grandes, se inhibe el intercambio de productos volátiles con el gas de purga dando lugar a la no reproducibilidad de ensayos.
- En el caso de aquellas muestras inflamables se reduce el riesgo de explosión.
- Las muestras demasiados grandes tienden a dar curvas con poca resolución.

La elección del tamaño de la muestra está limitada por la sensibilidad de la balanza y el diseño del soporte de la muestra.

e) Medición de temperatura y calibración

El programa de temperatura suele ser una rampa con incrementos lineales de temperatura. Sin embargo, como se ha mencionado anteriormente, también puede optarse por realizar análisis isotérmicos o combinaciones de ambos según las pérdidas de peso. La temperatura se mide a través de los termopares, uno para la referencia y otro para la muestra. Los crisoles (uno vacío y el que contiene la muestra) se colocan sobre los termopares, ambos sujetos por vigas adheridas a la micro balanza mediante alambres muy finos. Al tener dos



termopares separados se eliminan las interferencias mecánicas que podrían producirse si se mide directamente la muestra mientras pierde peso.

Los termopares miden la temperatura del sistema de estudio. Consisten en dos metales unidos cuyo empalme produce un campo electromagnético que varía con la temperatura. Los termopares más comunes son aquellos formados por platino versus platino aleado con un 13% de rhodio.

Es necesario calibrar el instrumento TG antes de realizar cualquier medida. Ésta calibración se realiza para el peso, el flujo de calor y la temperatura. Para este propósito se utilizan materiales estándares especificados por el fabricante.

A.2.2.3 - Consideraciones al realizar medidas

Cuando se realizan ensayos con el instrumento TG debe de seguirse un protocolo y prestar especial atención a ciertas precauciones con el objetivo de garantizar la reproducibilidad de los resultados:

- a) No es recomendable llegar hasta la temperatura máxima del horno en demasiadas ocasiones ya que se reduce la vida operativa del mismo.
- b) Es importante la forma de colocar el crisol sobre el soporte. Hacerlo de forma errónea podría causar un mal contacto con el termopar y por lo tanto afectar la lectura de la temperatura.
- c) Trabajar siempre con el mismo caudal de purga. Un caudal demasiado alto podría arrastrar parte de la muestra y uno demasiado bajo podría ser insuficiente para eliminar los productos volátiles. Se recomienda trabajar con caudales de purga 50-100 mL·min⁻¹.
- d) Las muestras pequeñas son recomendables. Utilizar el mismo rango para una misma serie de experimentos con el propósito de ser comparados.
- e) Si la geometría de la muestra no acompaña a la uniformidad en el crisol se recomienda realizar una molienda o tamizado.
- f) Asegurarse que la calibración hecha con anterioridad se encuentra vigente dentro del rango recomendado por el fabricante.



A.2.2.4. - Efecto de las variables

- **Caudal de gas de purga**

No tiene ningún efecto sobre las reacciones de descomposición y por lo tanto tampoco afecta a las curvas DTA [35]. Dado que las curvas DTA son mucho más sensibles a cambios pequeños en el peso, es lógico pensar que tampoco se verá afectada la señal de variación porcentual de peso.

- **Tamaño de la muestra**

A medida que el tamaño de muestra aumenta, los picos de la señal de DTA se ensanchan y la temperatura de pico es mayor. La masa de la muestra controla la cantidad de volátil emitido y por lo tanto tiene un efecto en la temperatura de descomposición.

Lo anterior tiene su explicación en los gradientes de temperatura. Existen dos tipos de gradientes, el creado entre el crisol y la pared del horno y el de dentro de la muestra. Ambos afectan la transferencia de calor entre la muestra y el horno e influyen en el rango de temperaturas en que ocurre un determinado cambio de masa. La magnitud de estos gradientes aumenta con un incremento en la masa de muestra y a medida que la masa de la muestra es mayor, mayor es el rango de temperatura en el que se observa la reacción.

- **Velocidad de calentamiento**

La temperatura y altura de pico para una curva DTA típica se incrementa a medida que aumenta la velocidad de calentamiento [35].

La velocidad de calentamiento depende del tipo de equipo y la muestra que se tengan aunque suelen escogerse entre 5 y 10 °C/min. Velocidades muy altas incrementan la temperatura a la cual la reacción comienza a aparecer y a la cual la velocidad de pérdida de masa alcanza un máximo. También pueden extender el rango en el cuál se observa la pérdida de masa. Por otro lado, velocidades muy bajas pueden extender también el rango al acentuar la porción más lenta de la reacción [36].

